

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

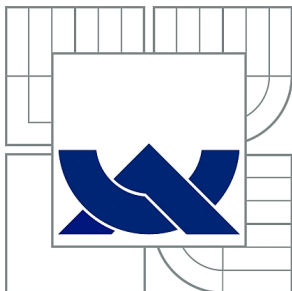
ELEKTROCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY HOŘČÍKOVÝCH SLITIN
AZ31 A AZ61 V HANKOVÝCH ROZTOCÍCH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

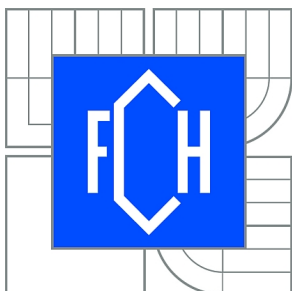
Bc. JOZEF MINDA

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ELEKTROCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY HOŘČÍKOVÝCH SLITIN AZ31 A AZ61 V HANKOVÝCH ROZTOCÍCH

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF AZ31 AND AZ61 MAGNESIUM ALLOYS IN
HANKS' SOLUTIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JOZEF MINDA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAKUB TKACZ, Ph.D.

BRNO 2015



Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0873/2014 | Akademický rok: 2014/2015 |
| Ústav: | Ústav chemie materiálů | |
| Student(ka): | Bc. Jozef Minda | |
| Studijní program: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820) | |
| Studijní obor: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016) | |
| Vedoucí práce | Ing. Jakub Tkacz, Ph.D. | |
| Konzultanti: | | |

Název diplomové práce:

Elektrochemické charakteristiky hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích

Zadání diplomové práce:

Cílem diplomové práce je stanovení a vyhodnocení elektrochemických charakteristik hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích pomocí potenciodynamických zkoušek a elektrochemické impedanční spektroskopie. Cílem práce je také interpretace elektrochemických charakteristik ve vztahu k chemickému složení a struktuře hořčíkových slitin a složení Hankových roztoků.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Jozef Minda
Student(ka)

Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Práca sa zaoberá elektrochemickou charakterizáciou koróznych vlastností perspektívnych materiálov, horčíkových zliatin pre biomedicínske aplikácie. Boli použité tvárnené zliatiny AZ31 a AZ61 a exponované koróznemu prostrediu Hankových roztokov (SBF) na simuláciu podmienok prostredia v živých organizmoch. Na hodnotenie povrchu bola využitá rastrovacía elektrónová mikroskopia (scanning electron microscopy, SEM) s prvkovou analýzou pomocí energiovo-disperznou spektroskopie (EDS). Boli vykonané krátkodobé (5 min) a dlhodobé (72 hod) korózne testy s cieľom optimalizovať metodiku merania a získať korózne parametre – predovšetkým korózný potenciál (E_{kor}), koróznú prúdovú hustotu (i_{kor}), koróznú rýchlosť (v_{kor}) a polarizačný odpor (R_p). Na vyhodnotenie krátkodobých testov boli využité potenciodynamické skúšky, konkrétne metóda lineárnej polarizácie (LP) a pre dlhodobé experimenty bola využitá metóda elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Z nameraných výsledkov boli porovnané vplyvy zloženia zliatin (AZ31 a AZ61), povrchovej úpravy (brúsenie a leštenie) a zloženia roztoku (SBF bez obsahu Ca, Mg a s obsahom Ca, Mg). Bolo charakterizované komplexné korózne správanie v čase a diskutované možné korózne mechanizmy.

Kľúčové slová

Horčíkové zliatiny, roztoky telových tekutín (SBF), lineárna polarizácia (LP), elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)

Abstract

This thesis deals with the characterization of electrochemical corrosion properties of magnesium alloys as promising materials for biomedical applications. The wrought alloys AZ31 and AZ61 were used and exposed to corrosive environments of Hanks solutions (SBF) to simulate environmental conditions in living organisms. For the evaluation of the surfaces was used scanning electron microscopy (SEM) with elemental analysis measured by energy-dispersive spectroscopy (EDS). Short-term (5 min) and long-term (72 h) corrosion tests were conducted in order to optimize the measurement methodology and obtain corrosion parameters - especially corrosion potential (E_{kor}), corrosion current density (i_{kor}) and polarisation resistance (R_p). To evaluation of the short-term tests were by potentiodynamic tests, namely the linear polarization (LP) test. Long-term tests were measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Effects of the composition of the alloys (AZ31 and AZ61), surface treatment (grinding and polishing) and the composition of the solution (SBF without Ca, Mg, and with Ca, Mg) were compared. Complex corrosion behaviour in time was characterized and corrosion mechanisms were discussed.

Keywords

magnesium alloys, simulated body fluid, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy

Citácia

MINDA, J. *Elektrochemické charakteristiky hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D..

Prohlášení

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Jozef Minda
30.4.2015

PodĎakovanie

Chcel by som vyjadriť veľkú vďaku vedúcemu práce Ing. Jakubovi Tkaczovi, Ph.D., za odborné vedenie, cenné rady a trpezlivosť. Ďalej by som chcel poďakovať doc. Ing. Branislavovi Hadzimovi, Ph.D., za veľkú pomoc s experimentom a odborné rady, Ing. Stanislave Fintovej, Ph.D., za odborné rady a konzultácie, Ing. Petru Kosárovi, za pomoc s metodikou experimentu, Ing. Juliáne Drábikovej, za pomoc s materiálom a podporu. Veľká vďaka patrí rodičom, rodine a priateľom za podporu počas písania práce a štúdia na vysokej škole.

© Jozef Minda, 2015

Tato práce vznikla jako školní dílo na Vysokém učení technickém v Brně, Fakultě chemické. Práce je chráněna autorským zákonem a její užití bez udělení oprávnění autorem je nezákonné, s výjimkou zákonem definovaných případů.

OBSAH

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | ÚVOD | 7 |
| 2 | HORČÍK | 8 |
| 2.1 | VLASTNOSTI KOVOVÉHO HORČÍKA | 8 |
| 2.2 | ZLIATINY HORČÍKA | 9 |
| 2.2.1 | Modifikácia vlastností horčíku legovaním prísadovými prvkami | 9 |
| 2.2.2 | Výroba horčíkových zliatin..... | 10 |
| 2.3 | ZNAČENIE HORČÍKOVÝCH ZLIATIN | 13 |
| 2.4 | VLASTNOSTI NAJVÝZNAMNEJŠÍCH ZLIATIN Mg | 14 |
| 2.4.1 | Zliatiny na báze Mg-Al-Zn | 15 |
| 2.4.2 | Zliatiny horčíka s kovmi vzácných zemín | 15 |
| 2.4.3 | Zliatiny na báze Mg-Li..... | 16 |
| 3 | KORÓZIA | 17 |
| 3.1 | ZOVŠEOBECNENIE PROCESOV KORÓZIE KOVOV | 17 |
| 3.2 | KLASIFIKÁCIA KORÓZNYCH PROCESOV | 17 |
| 3.2.1 | Delenie podľa vzhľadu..... | 17 |
| 3.2.1.1 | Rovnomerná korózia..... | 17 |
| 3.2.1.2 | Nerovnomerná korózia..... | 18 |
| 3.2.2 | Delenie podľa vnútorného mechanizmu korózie | 20 |
| 3.2.2.1 | Chemická korózia | 21 |
| 3.2.2.2 | Elektrochemická korózia..... | 22 |
| 3.3 | ELEKTROCHEMICKÉ PROCESY KORÓZIE KOVOV..... | 23 |
| 3.3.1 | Základné elektrochemické pojmy | 24 |
| 3.3.1.1 | Elektrodový potenciál..... | 24 |
| 3.3.1.2 | Korózný prúd, prúdová hustota, polarizačné diagramy | 24 |
| 4 | HODNOTENIE KORÓZIE | 27 |
| 4.1 | ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY | 27 |
| 4.1.1 | Potenciodynamické skúšky | 27 |
| 4.1.2 | Elektrochemická impedančná spektroskopia | 29 |
| 5 | KORÓZNE SPRÁVANIE HORČÍKOVÝCH ZLIATIN V HANKOVÝCH ROZTOKOCH..... | 33 |
| 6 | CIELE PRÁCE | 39 |
| 7 | EXPERIMENTÁLNA ČASŤ..... | 40 |
| 7.1 | PRÍSTROJE A POMÔCKY | 40 |
| 7.2 | CHEMIKÁLIE..... | 40 |
| 7.3 | MATERIÁL..... | 40 |
| 7.4 | PRÍPRAVA VZORIEK | 41 |
| 7.5 | KORÓZNE TESTY A PARAMETRE SKÚŠOK | 41 |
| 7.5.1 | Potenciodynamické skúšky | 42 |
| 7.5.2 | EIS | 43 |
| 7.5.3 | Skúmanie povrchu..... | 44 |
| 7.6 | ANALÝZA POVRCHU HORČÍKOVÝCH ZLIATIN | 45 |
| 7.6.1 | Povrch horčíkovej zliatiny AZ31 | 45 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 7.6.2 | Povrch horčíkovej zliatiny AZ61 | 46 |
| 7.7 | POTENCIODYNAMICKÉ SKÚŠKY | 48 |
| 7.7.1 | SBF bez Ca a Mg, brúsené vzorky | 48 |
| 7.7.2 | SBF bez Ca a Mg, leštené vzorky | 49 |
| 7.7.3 | SBF s Ca a Mg, brúsené vzorky | 49 |
| 7.7.4 | SBF s Ca a Mg, leštené vzorky | 50 |
| 7.8 | EIS SKÚŠKY | 51 |
| 7.8.1 | EIS v SBF bez Ca a Mg, leštená vzorka AZ61 | 51 |
| 7.8.2 | EIS v SBF bez Ca a Mg, brúsená vzorka AZ61 | 53 |
| 7.8.3 | EIS v SBF bez Ca a Mg, leštená vzorka AZ31 | 55 |
| 7.8.4 | EIS v SBF bez Ca a Mg, brúsená vzorka AZ31 | 56 |
| 8 | DISKUSIA | 57 |
| 8.1 | ROZBOR VÝSLEDKOV | 57 |
| 8.2 | POROVNANIE METÓD | 61 |
| 9 | ZÁVERY | 62 |
| | LITERATÚRA | 63 |
| | ZOZNAM SYMBOLOV | 68 |
| | PRÍLOHA A: KORÓZNE PRODUKTY V SBF ROZTOKOCH | 69 |

1 ÚVOD

Horčík a horčíkové zliatiny v súčasnosti patria medzi perspektívne materiály pre implantáty do živých organizmov. Medzi dôvody patrí nízka hustota (bližšie sa hustote ľudských kostí), biodegradabilita, biokompatibilita a nízka toxicita [1-4]. Nielen hustota horčíkových zliatin, ale tiež ich pevnosť je blízka pevnostiam ľudských kostí, a preto sa s nimi experimentuje ako s potenciálne vhodným materiálom na rekonštrukciu kostného tkaniva [5, 6, 7] a ďalších ortopedických implantátov [8]. Ďalšou možnou bioaplikáciou sú kardiovaskulárne stenty [9, 10]. Týmto materiálom náleží veľká pozornosť a sú skúmané aj pre záujem automobilového, leteckého a vesmírneho priemyslu o úsporu pohonných hmôt [11, 12].

Veľkým problémom pre široké uplatnenie horčíka v medicíne je vysoká korózná rýchlosť horčíku spojená s vývojom veľkého množstva plynného vodíku. Takto vyprodukovaný vodík vytvára pri testoch *in-vivo* podkožné bubliny [3]. Problém rýchlej korózie v prostrediach živých organizmov alebo prostrediach simulujúcich podmienky *in-vivo* je motiváciou rozsiahleho výskumu v tejto oblasti [13, 14].

Pred navrhnutím vhodných konštrukčných systémov pre prax s riadenou a prijateľnou mierou degradácie (korózie) je potrebné posúdiť korózne správanie zliatin. Možnou metódou posúdenia koróznych vlastností sú elektrochemické skúšky. Vďaka svojej relatívnej jednoduchosti, rýchlemu a objektívnemu zdroju získaných informácií vzťahnutých ku konkrétnemu prostrediu sú často využívané na korózný monitoring materiálov pre biologické implantáty [15, 16, 17]. Populárnou elektrochemickou metódou je elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS). Technika je vhodná na štúdium objemových a medzifázových elektrochemických vlastností materiálov v elektricky vodivom prostredí. Nemenej dôležitou metódou pre posúdenie korózneho správania sú tiež potenciodynamické skúšky, u ktorých sa najčastejšie využíva metóda lineárnej polarizácie (LP). Vhodnou kombináciou týchto elektrochemických metód možno získať poznatky o koróznych charakteristikách potenciálnych biomateriálov.

Táto práca sa zaoberá dnes už bežne produkovanými zliatinami AZ31 a AZ61. Predovšetkým však druhá spomínaná zliatina nie je v prostredí roztokov simulujúcich živé organizmy príliš často diskutovaná. Cieľom predkladanej diplomovej práce je získať základné korózne charakteristiky spomínaných zliatin, ktoré boli pripravené tvárnením na FSI VUT v Brne. Dôležité korózne charakteristiky merané pomocou LP sú korózný potenciál E_{kor} a korózna prúdová hustota i_{kor} . Tieto korózne charakteristiky môžu byť doplnené hodnotami polarizačného odporu R_p , získaného metódou EIS. Nezanedbateľnými faktormi sú tiež predúprava povrchu (brúsený povrch vs. leštený povrch) a zloženie korózneho prostredia.

2 HORČÍK

2.1 Vlastnosti kovového horčíka

Kovový horčík kryštalizuje v hexagonálnej sústave s najtesnejším usporiadaním atómov (HCP, hexagonal closed packed). Veľkou výhodou oproti iným materiálom je nízka hustota horčíka. Ďalšie využiteľné vlastnosti sú nízka tvrdosť a ťažnosť. Horčík patrí medzi najľahšie konštrukčné materiály [18].

Chemické vlastnosti vyplývajú z postavenia horčíka v periodickej sústave prvkov, nachádza sa v II. skupine a III. perióde, maximálne oxidačné číslo v zlúčeninách je II. Ide o veľmi reaktívny prvok, postavenie v elektrochemickom rade napätia kovov mu priraduje výrazne záporný potenciál, reaguje preto búrlivo už so zriedenými roztokmi kyselín [19].

Ľahko sa oxiduje kyslíkom a tvorí MgO. Podrobnejší popis fyzikálnych a mechanických vlastností čistého horčíka je uvedený v Tab. 1 [18, 20, 21]. Z chemických vlastností, predovšetkým vysokej reaktivity, vyplýva zároveň najhoršia vlastnosť, veľmi nízka korózna odolnosť v rôznych prostrediach.

Tab. 1: Fyzikálne a mechanické vlastnosti horčíka [18, 20, 21]

| Atómové vlastnosti | |
|--|--|
| Atómové číslo | 12 |
| Konfigurácia elektrónového obalu | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| Atómová hmotnosť | $24,305 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Hmotnostné charakteristiky | |
| Hustota (20 °C) | $1\,738 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| Zmena objemu pri tuhnutí | 4,2 % |
| Termické vlastnosti | |
| Teplota topenia (101 325 Pa) | 650 °C |
| Teplota varu (101 325 Pa) | 1 107 °C |
| Koeficient tepelnej rozťažnosti | $26,1\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| Merná tepelná kapacita c_p pri 20 °C | $1,025 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| Elektrické vlastnosti | |
| Štandardný elektródový potenciál | -2,37 V |
| Ionizačný potenciál Mg^+ | 7,65 eV |
| Ionizačný potenciál Mg^{2+} | 15,05 eV |
| Magnetické vlastnosti | |
| Magnetická permeabilita | 1,000 000 12 |
| Mechanické vlastnosti | |
| Modul pružnosti v ťahu | 45 GPa |
| Medza pevnosti (liaty stav) | 85 MPa |
| Tvrdosť | 2,5 (Mohsova stupnice) |

2.2 Zliatiny horčíka

Horčík a jeho zliatiny sa vyznačujú dobrou obrobitelnosťou, majú dobré zlievarenské vlastnosti a najvýznamnejšou výhodou je ich nízka hustota. Nevýhodami sú nízky modul pružnosti v ťahu, nízka korózna odolnosť, ťažnosť, tepelná rozťažnosť a stabilita pri vyšších teplotách.

Pre zlepšenie úžitkových vlastností a elimináciu nežiaducich vlastností je čistý horčík legovaný tzv. legujúcimi prvkami. Pomocou legovania možno zlepšiť – modul pružnosti, pevnosť, zlievateľnosť, odolnosť proti korózií, odolnosť proti creepu, ťažnosť alebo dokonca znížiť hustotu pod hodnotu čistého horčíka. Pri legovaní však môže dôjsť k tomu, že zlepšením jednej vlastnosti, sa zhorší vlastnosť iná.

Horčíkové zliatiny musia byť počas výroby chránené pred oxidáciou. Táto ochrana sa uskutočňuje rafinačnými soľami alebo v súčasnosti častejšie pomocou plynnej ochrannej atmosféry. Nasleduje liatie do foriem. Najpoužívanějšími metódami liatia sú: *gravitačné liatie do pieskových foriem*, *tlakové liatie*, metóda *squeeze casting* [20].

Zliatiny Mg môžu byť vyrábané aj technológiou tvárnenia. Tvárnenie Mg zliatin je predovšetkým za studena komplikované z dôvodu HCP usporiadania základnej bunky. Na zlepšenie tvárnosti týchto zliatin sa používa niekoľko postupov. Výrazný efekt má zmenšenie veľkosti zŕn. Tohto stavu možno dosiahnuť vhodnou výrobnou technológiou a to práškovou metalurgiou, technológiou pravouhlého pretlačovania ECAP (equal channel angular pressing), pretlačovaním za tepla alebo valcovaním za tepla z rekryštalizačným žíhaním. Bežné spracovateľské teploty pre tvárnenie sú v intervale 250-300 °C [22].

2.2.1 Modifikácia vlastností horčíku legovaním prísadovými prvkami

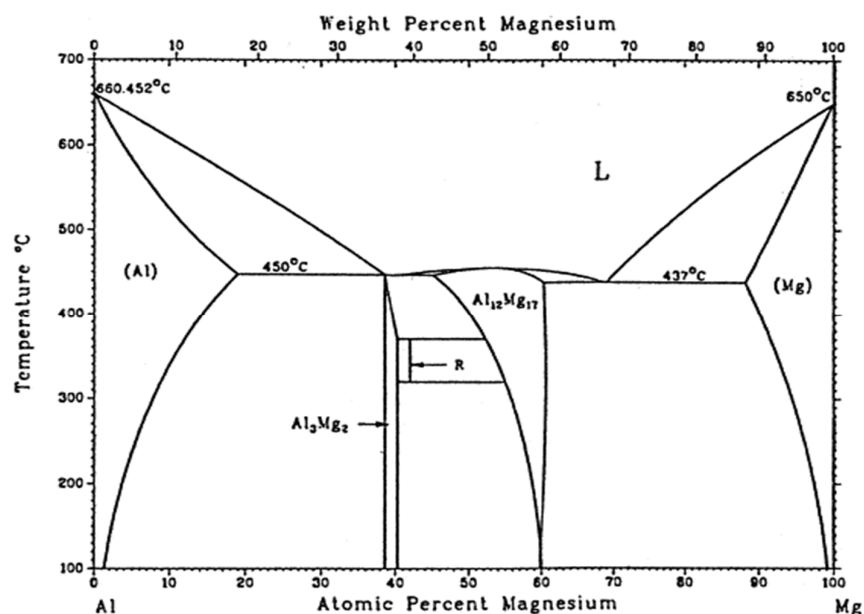
Vzájomnú rozpustnosť prvkov popisujú Hume-Rotheryho pravidlá. Tieto pravidlá zároveň ukazujú isté obmedzenia v možnostiach legovania. Rozdiel atómových polomerov legujúceho a legovaného prvku sa musí líšiť o menej ako 15 %. Tiež sa uplatňuje valenčný efekt, rozpustnosť monovalentných prvkov v horčíku je malá [18]. Rovnako afinita horčíka k nekovom a tvorba stabilných zlúčenín je pri legovaní problémom.

Prísadové prvky a vlastnosti, ktoré v prípade horčíkových zliatin ovplyvňujú, ukazuje Tab. 2 [18, 23]. Najbežnejšími zliatinami horčíka sú zliatiny na báze Mg-Al-Zn. U týchto zliatin sa okrem prvkov uvedených v označení často vyskytuje mangán, Mn. Medzi najvýznamnejšie legujúce prvky v komerčných zliatinách Mg patria hliník a zinok.

Hliník je základným legujúcim prvkom liatych zliatin horčíka. Maximálna rozpustnosť hliníka v horčíku je 12,7 hm. %. Fázový diagram binárnej zmesi Mg-Al ukazuje Obr. 1 [24]. Tepelne možno spracovávať zliatiny s obsahom Al väčším ako 6 hm. %. Hliník všeobecne zlepšuje pevnosť. Pomer pevnosti a ťažnosti je regulovaný zastúpením hliníka. Nižšia tepelná stabilita intermetallickej fázy $Mg_{17}Al_{12}$ znižuje odolnosť zliatiny proti creepu [18].

Zinok je prísada zvyšujúca koróznou odolnosť potlačením vplyvu prítomného Fe alebo Ni. Zvyšuje tiež pevnosť zliatiny. Negatívne pôsobí pri prekročení obsahu 1 hm.% u zliatin s obsahom hliníka v rozmedzí 7-10 hm.%, pretože pri teplotných zmenách dochádza k vzniku vnútorného prútia a tvorbe mikropórov [23].

Mangán so sprievodným prvkom napr. Al, tvorí zlúčeniny typu $MnAl$, $MnAl_4$, $MnAl_6$. Tvorbou týchto zlúčenín sa znižuje rozpustnosť železa v horčíku. Zvyšuje sa korózna odolnosť v slanej vode. Mangán zvyšuje medzu sklzu [18].



Obr. 1: Fázový diagram Mg-Al [24]

Tab. 2: Vlastnosti horčíkových zliatin upravené legovaním [18, 24]

| Legujúce prvky | Vplyv na materiálovú vlastnosť | |
|----------------|--|-------------------------------------|
| | Pozitívne | Negatívne |
| Hliník - Al | pevnosť, ťažnosť, zlievateľnosť | creep |
| Zinok - Zn | pevnosť, korózna odolnosť | vznik mikropórov, vnútorné pnutie |
| Mangán - Mn | medza skľuzu, korózna odolnosť | |
| Kremík - Si | tekutosť roztavených zliatin | korózna odolnosť (v prítomnosti Fe) |
| Lítium - Li | zníženie hustoty, tvárnosť, ťažnosť, modul pružnosti | pevnosť, korózna odolnosť |
| Stroncium - Sr | creep, zlievateľnosť | |
| Vápnik - Ca | creep, valcovateľnosť, dezoxidant | zvárateľnosť (nad 0,3 hm. %) |
| Vzácne zeminy | zlepšenie vlastností za vysokých teplôt | |
| Striebro - Ag | spevnenie starnutím, zlepšenie vlastností za vysokých teplôt | |
| Tórium - Th | creep, zlievateľnosť, zvárateľnosť | rádioaktivita |
| Ytrium - Y | creep, pevnosť za vyšších teplôt | |
| Zirkónium - Zr | zjemnenie zrna | |

2.2.2 Výroba horčíkových zliatin

Metalurgia horčíkových zliatin je založená prevažne na technológii tlakového liatia. Nezanedbateľnú časť výroby však predstavujú aj iné postupy, vrátane perspektívnej metódy práškovej metalurgie a metód tvárnenia: kovanie, pretlačovanie a valcovanie.

Gravitačné liatie do pieskových foriem. Táto technológia sa v metalurgii horčíka využíva v malom rozsahu na kusovú a malosériovú výrobu špeciálnych odliatkov. Využíva sa jednoduchý princíp toku taveniny v gravitačnom poli. Je nutné zabrániť styku taveniny s atmosférou. Pri liatí sa prúd kovu dosypáva práškovou sírou a vzniká sírny kvet (plastická

síra). Síra je dôležitou prísadou formovacích zmesí, ktorá zabraňuje horeniu. Problematická je schopnosť dopĺňania kovu pri tuhnutí. Pôsobiaci tlak je malý a interval tuhnutia je široký [20, 25].

Tlakové liatie je najpoužívanejšou technológiou výroby horčíkových odliatkov. Výsledné odliatky dosahujú veľkú rozmerovú presnosť a majú kvalitný povrch. Oceľové formy, ktoré sú najčastejšie používané, majú dlhú životnosť, pretože s nimi horčík intenzívne nereaguje. Existujú dve základné varianty technológie tlakového liatia [20, 25]. Rozdiel je v strojnom zariadení, ide o zariadenie s teplou komorou.

Teplá komora je umiestnená v udržiavacej peci. Zásadný rozdiel medzi technológiami predstavuje, spôsob riešenia problému styku s atmosférou. Použitím zariadenia s teplou komorou sa kov nedostáva do styku s atmosférou. Pri studenej komore je kov dávkaný externou udržiavacou pecou. Transport musí byť uskutočnený spôsobom, ktorý obmedzí styk kovu s atmosférou.

Spoločným problémom oboch technológií sú turbulencie toku taveniny kovu a oxidácia kovu v prítomnosti kyslíka. Na odlievanie sa preto používajú vákuové formy. Mechanické vlastnosti zliatin pripravených liatím s teplou a studenou komorou sú všeobecne rôzne.

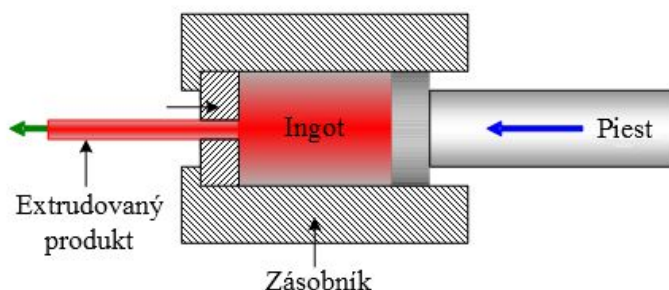
Squeeze casting (SC) je metóda kombinujúca výhody pomalého plnenia formy taveninou a vysokého tlaku počas tuhnutia. Plnenie sa vykonáva do kovových foriem, pričom technológia sa delí na *priamy* a *nepriamy* SC.

Pri *priamom squeeze castingu* sa dávka naleje na spodok kovovej formy. Tavenina kovu vo forme sa následne uzavrie a stlačí hornou časťou formy. Tlak je konštantný počas celej doby tuhnutia. Nakoniec je odliatok z formy vytlačený vyhadzovačom.

Nepriami squeeze casting je založený na vstrekaní kovu valcom do komory lisu pod kovovou formou. Valec sa potom vracia do pracovnej polohy a tavenina sa pomaly vytlača do formy. Prúdenie taveniny je laminárne, preto nedochádza k oxidáciám spôsobeným turbulentným prúdením. Lisovací tlak je až 150 MPa.

Kovanie sa najčastejšie prevádza asi 55 °C pod teplotou topenia. Na kovanie sa používajú hydraulické lisové stroje alebo pomalobežné mechanické lisové stroje. Výkovky sa tepelne nespracovávajú, zriedkavo sa prevádza umelé starnutie [22, 26].

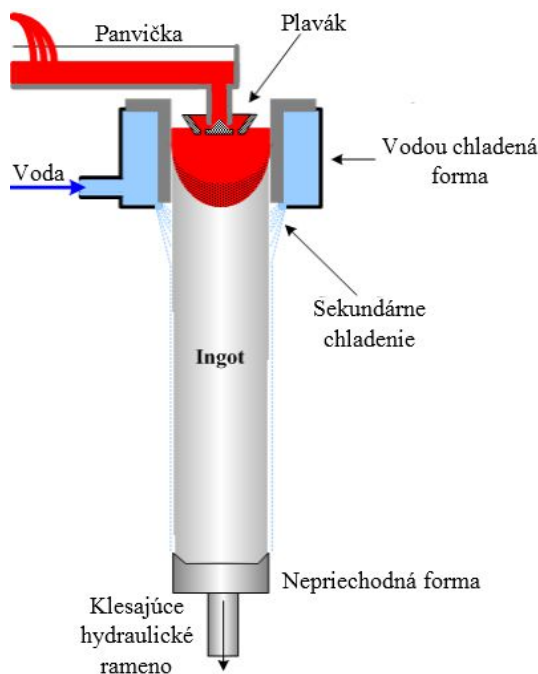
Pretlačovanie sa používa na výrobu polotovarov alebo finálnych výrobkov, duté a plnené profily. Teploty na pretlačovanie Mg zliatin sú v rozsahu 350-400 °C. Veľmi častou je technika tzv. *priameho pretlačovania* zobrazeného na Obr. 2 [27].



Obr. 2: Schéma priameho pretlačovania [27]

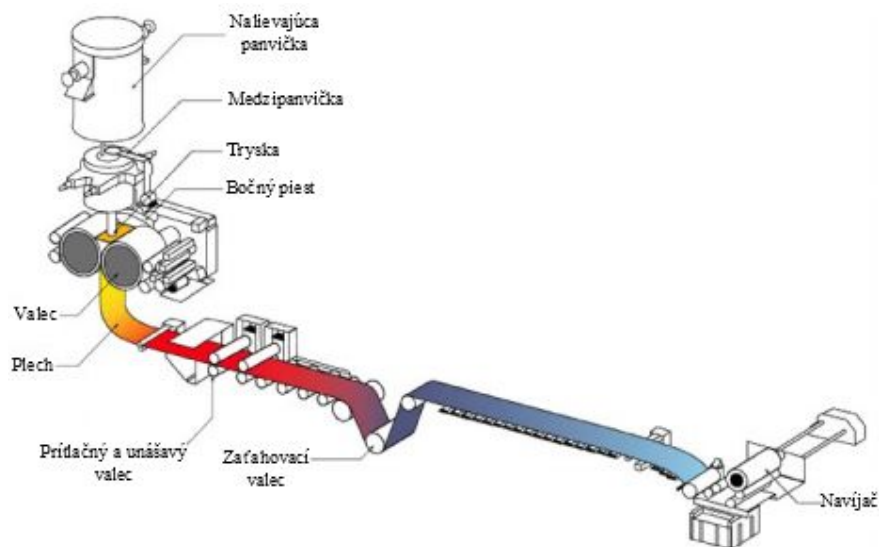
Valcovanie horčíkových zliatin v súčasnosti nasleduje až po tepelnom spracovaní odliatkov [28]. Na dosiahnutie požadovaných vlastností sa kombinuje vhodná technológia

liatia a tepelnej úpravy. Jedným zo spôsobov na výrobu horčíkových plechov je kombinácia metódy liatia *direct chill casting* (DCC) s tepelnou úpravou (v prípade AZ31 je to homogenizačné žihanie pri 480 °C) a niekoľkonásobným valcovaním až na hrúbku 6 mm. Doska sa potom opäť nahrieva na 315-370 °C, vyžíha a valcuje na finálne rozmery. Valce sú lubrikované pre zníženie množstva priliehajúcich oxidov vznikajúcich pri vyšších teplotách tvárnenia. Technológia je z dôvodu množstva potrebných ohrevov a prechodov valcami ekonomicky náročná [23, 26, 28], DCC je metóda pre semikontinuálne liatie neželezných kovov. Roztavený kov sa odlieva do vodou chladenej formy. Schéma tejto technológie na Obr. 3 [29].



Obr. 3: Schéma *direct chill casting* [29]

Modernou kombináciou liatia a valcovania je technológia *Strip casting*. Táto metóda významne redukuje počet nutných priechodov ingotu valcami. Tavenina je priamo pod ochrannou atmosférou nalievaná na medzi dva valce (Twin-Roll casting) po tomto kroku sa dosahuje hrúbky plechu 3-8 mm. Požadované rozmery dosky sú dosiahnuté po dokončovacom valcovaní. Rýchlosť chladenia taveniny je rádovo v tisícoch stupňov za sekundu, výsledná štruktúra je veľmi jemnozrnná a homogénna [28]. Schéma procesu strip casting je na Obr. 4 [30].



Obr. 4: Schéma technológie strip casting [30]

2.3 Značenie horčíkových zliatin

Najčastejšie sa zliatiny horčíka označujú podľa normy ASTM B275 (American Society for Testing and Materials) alebo EN 1753: 1997.

Základom normy ASTM je vyjadrenie chemického zloženia zliatiny: Prvými znakmi sú písmená označujúce hlavné legujúce prvky v abecednom poradí. Používa sa začiatkové písmeno hlavných legujúcich prvkov (podľa skratky v PSP a názvoslovia IUPAC), predovšetkým Al, Mn, Zn (A, M, Z) alebo sa použijú písmená, ktoré sú podľa dohody priradené danému prvku, prípadne skupine prvkov. Za písmenami označujúcimi legujúce prvky sa píše číslo označujúce hmotnostné percentá daného prvku zaokrúhleného na celé čísla. Poradie písania čísiel sa vzťahuje na poradie legujúcich prvkov označených písmenami. Napr. zliatina AZ31, toto značenie znamená, že v danej zliatine boli ako legujúce prvky použité: hliník (písmeno A) v zastúpení 3 hm.% (číslanka 3) a zinok (písmeno Z) v zastúpení 1 hm.% (číslanka 1). V Tab. 3 [18] je uvedený prehľad legujúcich prvkov s príslušným symbolom.

Ako dodatočné označenie môže za číslom nasledovať tzv. triediaci znak, písmená A–E. Toto dodatočné značenie určuje stupeň čistoty zliatin obsahujúcich okrem hlavných legujúcich prvkov ďalšie sprievodné prvky a nečistoty. Pre zliatiny, ktoré sú vo vývoji sa na konci označenia používa písmeno X.

Tab. 3: Označenie legujúcich prvkov v horčíkových zliatinách [18]

| Písmeno | Legujúci prvok |
|---------|--------------------------|
| A | hliník (Al) |
| C | meď (Cu) |
| E | kovy vzácnych zemín (RE) |
| H | tórium (Th) |
| J | stroncium (Sr) |
| K | zirkónium (Zr) |
| L | lítium (Li) |
| M | mangán (Mn) |
| Q | striebro (Ag) |
| S | kremík (Si) |
| W | ytrium (Y) |
| X | vápnik (Ca) |
| Z | zinok (Zn) |

Pokiaľ je to potrebné, možno v označení obsiahnuť aj ďalšie informácie týkajúce sa spracovania a žihania, uvedú sa za pomlčkou napr. AM100A-T6. Prehľadne sú používané symboly uvedené v Tab. 4 [18].

Tab. 4: Označenie spracovania horčíkových zliatin [18]

| Hlavné rozdelenie | |
|------------------------------------|--|
| F | bez tepelného spracovania |
| O | rekryštalizačné žihanie (len kované produkty) |
| H | deformačné spevnenie |
| T | tepelné spracovanie |
| W | rozpúšťacie žihanie |
| Podskupina H | |
| H1 , plus 1 alebo viac čísl | len deformačné spevnenie zliatin |
| H2 , plus 1 alebo viac čísl | deformačné spevnenie a čiastočné žihanie |
| H3 , plus 1 alebo viac čísl | deformačné spevnenie a stabilizácia |
| Podskupina T | |
| T1 | ochladzovanie a prirodzené starnutie |
| T2 | žihanie (len produkty liate) |
| T3 | rozpúšťacie žihanie a deformácia za studena |
| T4 | rozpúšťacie žihanie |
| T5 | ochladzovanie a umelé starnutie |
| T6 | rozpúšťacie žihanie a umelé starnutie |
| T7 | rozpúšťacie žihanie a stabilizácia |
| T8 | rozpúšťacie žihanie, deformácia za studena a umelé starnutie |
| T9 | rozpúšťacie žihanie, umelé starnutie a deformácia za studena |
| T10 | ochladenie, umelé starnutie a deformácia za studena |

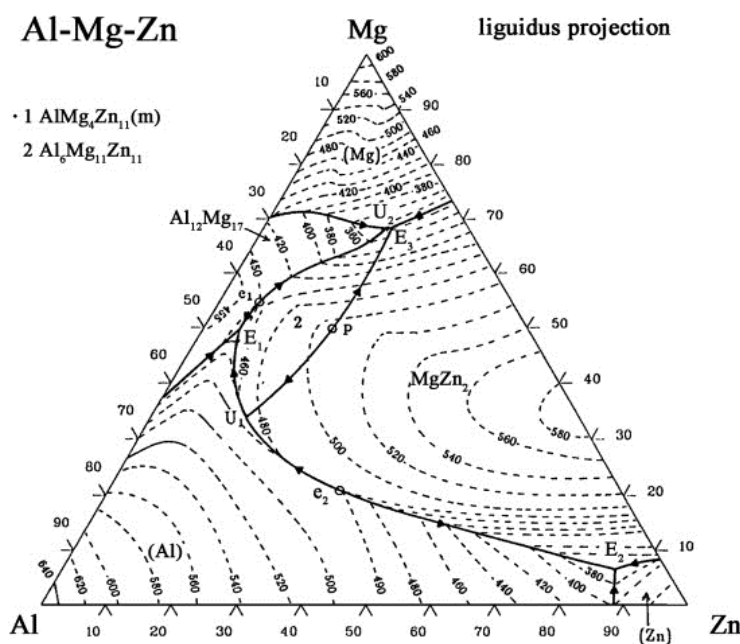
2.4 Vlastnosti najvýznamnejších zliatin Mg

Najvýznamnejšími zliatinami horčíka sú z hľadiska použitia a objemu výroby zliatiny ternárneho systému Mg-Al-Zn. V súčasnosti k týmto existuje celá rada ďalších používaných

špičkových zliatin a experimentuje sa s legovaním Mg ďalšími menej bežnými prvkami modifikujúcimi celú škálu vlastností.

2.4.1 Zliatiny na báze Mg-Al-Zn

Obsah hliníka v zliatinách Mg sa pohybuje v intervale 1-9 hm. % a zinku 0,5-3 hm. % (fázový diagram pozri Obr. 5 [31]). Rozpustnosť hliníka pri eutektickej teplote 437 °C je 12,7 hm. %. Význam hliníka spočíva v zlepšení pevnosti a zlievarenských vlastností, zníženia zmrštenia pri tuhnutí a čiastočnej koróznej ochrane vznikom pasívnej, pred koróziou chrániacej, vrstvy Al_2O_3 na povrchu zliatiny. Zinok pôsobí podobne, avšak znižuje húževnatosť zliatiny, preto je obsah Zn nižší ako obsah Al. Prítomnosť hliníka a zinku umožňuje tepelné spracovanie týchto zliatin [32].



Obr. 5: Ternárny fázový diagram systému Mg-Al-Zn [31]

Do tohto systému patria z hľadiska použitia zrejme najvýznamnejšie zliatiny AZ31, AZ61 a AZ91. V rámci diplomovej práce boli skúmané zliatiny AZ31 a AZ61 pripravené tvárnením.

Zliatina AZ31 tj. s hlavnými legujúcimi prvkami Al (asi 3 hm. %) a Zn (asi 1 hm. %) sa vyznačuje dobrými plastickými vlastnosťami. Je vhodná na tvárnenie, ale aj odlievanie. Zliatina je zvarateľná a nie je vytvrditeľná. Aplikovateľnosť zliatiny je len pri nízkych zaťaženiach. Použitie má predovšetkým pri nižších teplotách [23, 33].

Zliatina AZ61 obsahuje rovnaké hlavné legúry Al (asi 6 hm. %) a Zn (asi 1 hm. %). Táto zliatina je krehká, čo je spôsobené zvýšeným množstvom vylúčenej fáze β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) a diskontinuálneho precipitátu tejto fáze vylúčeného na hraniciach zŕn. Na zlepšenie vlastností musí byť do spracovania zaradené aj tepelné spracovanie. Zvýši sa tak lomová húževnatosť. Dominantnou spracovateľskou technológiou zliatiny je tvárnenie. Vyšší obsah Al oproti AZ31 sa prejaví zvýšením medze sklzu [33, 34]

2.4.2 Zliatiny horčíka s kovmi vzácnych zemín

Lantanoidy sú v horčíku len obmedzene rozpustné, pričom vzniká zmes eutektického typu. Možno je tepelné spracovanie, vznikajú tak intermetalické fázy zlepšujúce mechanické

vlastností zliatin, hlavne odolnosť proti creepu. Zliatiny majú dobrú tepelnú stabilitu do 250 až 300 °C [32].

2.4.3 Zliatiny na báze Mg-Li

Lítium je jedinou legujúcou prísadou znižujúcou hustotu zliatin Mg. Prísada lítia mení aj kryštalovú štruktúru zliatin. Pri nízkom obsahu lítia prevláda hexagonálna mriežka. Od približne 5 hm.% Li vzniká fáza β s kubickou priestorovo centrovanou mriežkou. Táto úplne prevláda pri obsahu Li nad 11 hm.%. Zmena kryštalovej mriežky na kubickú priestorovo centrovanú výrazne zvyšuje tvárnosť týchto zliatin. Preto sa tieto zliatiny javia ako perspektívny materiál pre letecký priemysel [33]. Zliatiny na báze horčík-lítium patria medzi najľahšie kovové konštrukčné materiály s hustotou 1,35–1,65 g·cm⁻³, pritom dosahujú vysokých špecifických pevností a tuhostí [35]. Z tohto dôvodu sa týmto zliatinám venuje veľká pozornosť v odvetviach automobilového a leteckého priemyslu, ľahkých zbraní, prenosných zariadení atd. [35].

3 KORÓZIA

3.1 Zovšeobecnenie procesov korózie kovov

Proces korózie je možné posudzovať z dvoch základných hľadísk. Po prvé je to fyzikálno-chemický proces, pri ktorom určitý materiál chemicky reaguje so zložkami prostredia za vzniku korózných produktov. Z materiálovo-technického hľadiska sa korózia hodnotí ako proces vedúci k degradácii určitého výrobku (materiálu), pričom dochádza k zhoršeniu jeho funkčných vlastností alebo k ich úplnej strate. Koróziou poškodený materiál stráca rôzne mechanické vlastnosti (pevnosť, húževnatosť), rozmerovú a chemickú stabilitu, tesnosť, zhoršuje sa prestup tepla materiálom a menia sa optické i estetické vlastnosti.

Korózia je proces, ktorý je spojený s degradáciou prakticky všetkých druhov materiálov keramiky, skla, plastov, ale v najväčšom a hospodársky najvýznamnejšom rozsahu sa týka kovových materiálov. Preto je zavedená medzinárodná norma EN ISO 8044 z roku 2002 [37] definujúca koróziu ako fyzikálno-chemickú interakciu medzi kovom a prostredím, vedúcim k zmenám vlastností kovu, ktorá môže spôsobovať zhoršenie funkčnosti kovu, prostredia alebo technického systému, ktorého je kov súčasťou.

3.2 Klasifikácia korózných procesov

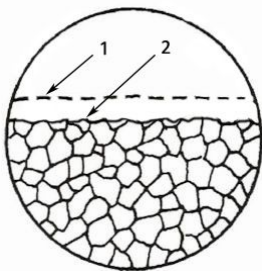
Triediť korózne procesy nie je jednoduché, pretože existuje mnoho hľadísk, podľa ktorých možno koróziu posudzovať. Dôraz sa kladie na spôsob jej vzniku a možnosti korózneho ochrany [36].

3.2.1 Delenie podľa vzhľadu

Kritérium je založené predovšetkým na metalografickom skúmaní korózneho poškodenia. Vyhodnotením sa určí druh korózie, tvar a mapa korózneho napadnutia [36]. Materiál možno vyhodnocovať makroskopicky, väčšinou tento spôsob neposkytuje dostatočné informácie o možných príčinách vzniku a druhu korózie. Vhodnejším spôsobom je mikroskopické vyhodnotenie s využitím metód optickej alebo elektrónovej mikroskopie. Vizuálnym posúdením sa primárne stanoví, či ide o koróziu *rovnomernú* alebo *nerovnomernú (lokálnu)*.

3.2.1.1 Rovnomerná korózia

Styk kovu s koróznym prostredím má za následok iniciáciu korózných dejov na aktívnych miestach. Koncentrácia aktívnych miest je daná koróznymi podmienkami. Koncentrácia aktívnych miest na povrchu je závislá na reaktivite kovu a prostredia pri daných podmienkach. Pri vysokej reaktivite kovu s prostredím môže nastať prípad, keď vznikajú rozpustné korózne produkty, cez ktoré je prístup korózneho prostredia k povrchu kovu dobrý. Počet aktívnych miest je potom vysoký, každé zanikajúce aktívne miesto je substituované novým aktívnym miestom. Povrch je rovnomerne napadnutý. Tento druh poškodenia je umožnený v prípade dostatočnej koncentrácie iónov H_3O^+ alebo OH^- . Oxóniové katióny a hydroxidové anióny ovplyvňujú vznik rozpustných korózných produktov. V prípade pokrytia plochy koróznymi splodinami umožňujúcimi rovnomernú difúziu iónov na fázovom rozhraní. Schematicky je proces rovnomernej korózie zobrazený na Obr. 6 [38]. Počas rovnomernej korózie je pozorované vyváženému rozpúšťaniu po celom povrchu, kvantifikovať možno stratu hmotnosti alebo úbytok hrúbky za stanovený čas. Takto sa extrapoluje pravdepodobná životnosť materiálu a opodstatnenosť jeho voľby [39, 40].



Obr. 6: Zobrazenie rovnomernej korózie [38]

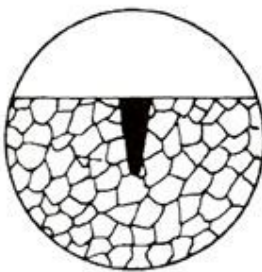
3.2.1.2 Nerovnomerná korózia

Menej reaktívny kov a prostredie s nižšou reaktivitou vo väčšine prípadov spôsobuje, že na povrchu kovu existuje výrazne menší počet aktívnych miest ako pri rovnomernej korózií. Odstránenie aktívnych miest z dôvodov nižšej reaktivity kovu alebo prostredia, spomalením difúzie prostredia vrstvou korózných splodín, klesne korózna rýchlosť v týchto miestach. V prípade, že tieto javy nastanú, rozširuje sa korózne napadnutie do strán alebo do hĺbky. Príčinami nerovnomernej korózie sú koncentračné články, teplotné rozdiely, styk kovov s rôznym elektrochemickým potenciálom, prítomnosť korózne menej odolných fáz v štruktúre kovového materiálu a iné [39].

Do skupiny nerovnomernej korózie patrí napr. korózia *škvrnitá*, *štruktúrna*, *selektívna*, *medzikryštálová*, *transkryštálová*, *bodová*, *jamková*, *nitková*, *extrakčná* a *korózia pod povrchom* [37].

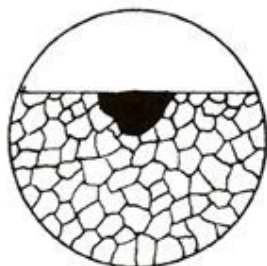
Bodová korózia postihuje aj materiály, ktoré sú relatívne odolné proti rovnomernému koróznemu napadnutiu. U týchto materiálov predstavuje vysoké riziko, pretože môže dochádzať k rýchlej perforácii veľkej hrúbky materiálu. Najčastejšie nastáva pri exponovaní materiálu roztokmi obsahujúcimi ióny: chloridové, bromidové, jodidové alebo chlórany. Náchylné sú koróziivzdorné ocele aj hliníkové zliatiny. Ióny týchto halogénov sú schopné difundovať cez ochrannú pasívnu vrstvu, a potom dochádza k rýchlej a hĺbkovej korózií. Aktívne miesta potom vznikajú na porušenom povrchu alebo v miestach povrchových väd materiálu, nekovových prímiesiach a ďalších nehomogenitách spojených s migráciou aniónov [39]. Bodová korózia je zobrazená na Obr. 7 [38].

Rozpúšťanie kovu vo vnútri korózneho bodu vyvoláva vysokú hodnotu kladného potenciálu. Z princípu zachovania elektroneutrality nastáva intenzívna migrácia aniónov halogenidových aj. Samotné rozpúšťanie kovu z tohto dôvodu pôsobí autokatalyticky. Migráciu iónov podporuje aj gravitačný efekt. Odlupovanie produktov reakcie (korózných splodín) z povrchu korózneho bodu spôsobuje iniciáciu ďalších miest – nových korózných bodov. Pasivácia povrchu nastane až po zreagovaní produktov katódovej (OH^-) a anódovej (Me^{z+}) reakcie.



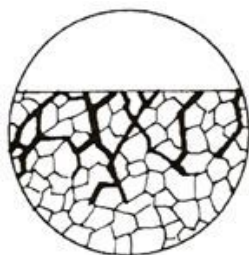
Obr. 7: Bodová korózia [38]

Jamková korózia je proces podobný, mechanizmom aj príčinami, vzniku bodovej korózií. Hlavným rozdielom v oboch typoch korózneho napadnutia je pomer hĺbky a priemeru vzniknutej jamky. U jamkovej korózie je hĺbka korózneho napadnutia menšia ako najväčší priemer jamky. Spôsobuje ju nerovnorodosť povrchu alebo pasívnej vrstvy [39]. Schéma jamkovej korózie je na Obr. 8 [38].



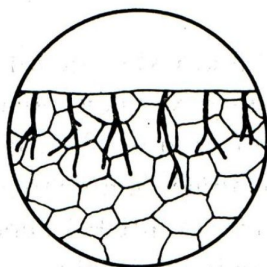
Obr. 8: Jamková korózia [38]

Medzikryštálová korózia je zvláštnym typom selektívnej korózie. Prebieha prednostne pozdĺž hraníc zŕn. Obzvlášť náchylné sú zliatiny, u ktorých dochádza pri tepelnom spracovaní (starnutí, ohreve) k zmenám štruktúry na hraniciach zŕn. Príkladmi sú koróziívzdorné ocele, zliatiny hliníku, niklové zliatiny apod. Správne tepelné spracovanie a tiež vhodné zloženie zliatin sú dobrou prevenciou proti medzikryštálovej korózií [40]. Schematické znázornenie medzikryštálovej korózie je na Obr. 9 [38].



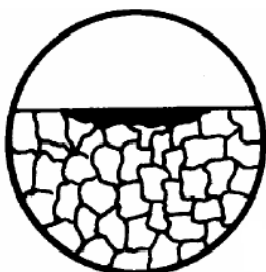
Obr. 9: Medzikryštálová korózia na rozhraní zŕn [38]

Transkryštálová korózia tvorí sieť rozvetvených trhliniek prechádzajúcich zrnami. Takéto korózne napadnutie sa vyskytuje pri nehrdzavejúcich austenitických oceliach v prítomnosti chloridov alebo pri korózií mosadzi v parách amoniaku. Transkryštálové korózne napadnutie je determinované početnosťou trhliniek vznikajúcich vplyvom vnútorného pnutia a agresívnym pôsobením korózneho prostredia. Zobrazenie transkryštálovej korózie je uvedené na Obr. 10 [39].



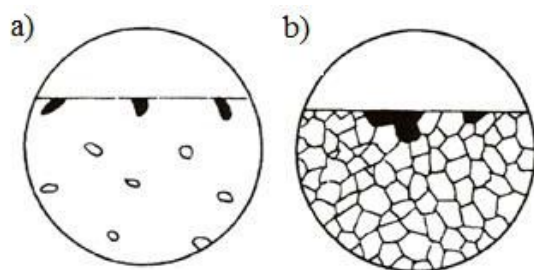
Obr. 10: Schéma transkryštálovej korózie [39]

Škvritá korózia je druhom, pri ktorom vznikajú plytké škvrny, nezasahujúce do väčšej hĺbky materiálu. Po dlhšom priebehu tejto korózie dôjde k spojeniu škvŕn a korózia sa stáva rovnomernou [39]. Napadnutie škvritou koróziou je znázornené na Obr. 11 [41].



Obr. 11: Schéma škvritnej korózie [41]

Selektívna korózia vzniká vo viacfázovom systéme, kde sa korózne napadnutie prednostne sústreďuje len na jednu fázu. Ak je táto fáza v minoritnom zastúpení oproti ostatným fázam, dochádza k selektívnej korózii. Väčšinou sa táto fáza od ostatných líši chemickým zložením. [39, 40]. Formy selektívnej korózie sú zobrazené na Obr. 12 [38].



Obr. 12: Selektívna korózia a) jednej fáze vo viacfázovom systéme b) jednotlivých zŕn v jednofázovom systéme [38]

3.2.2 Delenie podľa vnútorného mechanizmu korózie

Toto rozdelenie súvisí s koróznym prostredím, v ktorom korózia prebieha, s podmienkami pri ktorých prebieha a na fyzikálno-chemických vlastnostiach kovu, hlavne vo vzťahu k prostrediu. V elektricky nevodivých prostrediach môže dochádzať ku korózii spôsobenej chemickou reakciou kovu a korózneho prostredia a vzniku stabilných zlúčenín, korózných produktov. Táto korózia sa označuje termínom *chemická korózia*. V prostrediach elektricky vodivých, elektrolytoch, je hnacou silou chemických reakcií rozdiel elektrických potenciálov materiálu a prostredia. Prebiehajúce reakcie sa nazývajú reakciami elektrochemickými. Celý reakčný systém v tomto prípade vždy pozostáva z dvoch čiastkových reakcií katódovej a anódovej, pri ktorých dochádza k tvorbe korózných produktov. Uvedené deje sú z bilančného hľadiska toku hmoty a energie vzájomné a nemôžu prebiehať samostatne bez vloženia vonkajšieho elektrického napätia. Toto je princíp činnosti elektrického článku, ktorý je príčinou *elektrochemickej korózie*.

Podľa kinetickej teórie elektródových potenciálov nemusí byť katóda a anóda oddelená. Pri homogénnom povrchu kovu môže katódová a anódová reakcia prebiehať súčasne na tomto povrchu, funkcie katódy a anódy splývajú. Bilančná podmienka je splnená, obidve reakcie prebiehajú pri spoločnom potenciále, označenom ako zmiešaný (korózný) potenciál [39, 40].

3.2.2.1 Chemická korózia

Uplatňuje sa v nevodivých prostrediach, ako príklad sa najčastejšie spomína korózia v sústave kov-plyn. Základom je chemická reakcia. Preto sú rozhodujúcimi faktormi k tvorbe koróznych produktov termodynamické podmienky. Hlavným kritériom určujúcim uskutočniteľnosť koróznej reakcie v danom prostredí je derivácia Gibbsovej energie, G_r . Fyzikálnu závislosť vyjadruje rovnica (3.1) [42].

$$dG_r = dH_r - TdS \quad (3.1)$$

Vo vzťahu vystupuje stavová funkcia entalpia H_r , za izobarických podmienok sa rovná reakčnému teplu ($dH_r = dQ_r$), štatistická funkcia entropia, S , a termodynamická teplota, T . Reakcia prebieha samovoľne iba pri zápornej zmene Gibbsovej energie ($dG_r < 0$). Rýchlosť chemickej reakcie je v každom okamihu úmerná aktivite reagujúcich zložiek (Guldberg-Waageho zákon). Pomerom súčinu aktivít vznikajúcich zložiek (produktov) a súčinu zložiek reagujúcich (reaktantov) je vyjadrená rovnovážna konštanta reakcie K . Charakterizuje rovnováhu reakcie a rovnovážne zloženie reakčnej zmesi. Súvislosť medzi rovnovážnou konštantou a zmenou Gibbsovej energie ukazuje rovnice (3.2) [42].

$$dG_r = dG_r^0 + RT \ln K \quad (3.2)$$

Kde G_r^0 je štandardná reakčná Gibbsova energia, R je univerzálna plynová konštanta, T termodynamická teplota a K je rovnovážna konštanta chemickej reakcie. Zo vzťahu 3.2 vyplýva, že teplota a zloženie reakčnej zmesi ovplyvňuje priebeh chemickej reakcie, to platí aj pre koróznú reakciu. Význam teploty vyjadruje Arrheniova závislosť pre rýchlostnú konstantu chemickej reakcie k [42]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (3.3)$$

Konštantou úmernosti je v tomto vzťahu pravdepodobnostný faktor A , a veličinou charakterizujúcou konkrétnu reakciu je aktivačná energia E_A , udávajúca minimálnu energiu potrebnú pre premenu reaktantov na produkty. Vo vzťahu (3.3) je R opäť univerzálna plynová konštanta a T je termodynamická teplota. S rastúcou teplotou rastie rýchlosť reakcie. To odpovedá aj najčastejšiemu prípadu chemickej korózie – oxidácií kovov za vysokých teplôt, rastúca teplota ako korózný faktor tu pôsobí v prospech tvorby produktov. Produktmi týchto reakcií sú oxidy, sulfidy, uhličitany alebo v redukčných atmosférach H_2 , CO a uhlíkovodíkov, vznikajú difúziou plynu do kovu nekovové korózne produkty nitridy, karbidy.

Okrem vyššie spomínaných termodynamických zákonov existuje množstvo ďalších faktorov ovplyvňujúcich rýchlosť korózie. Najdôležitejším je difúzia popísaná Fickovými zákonmi, ďalej adsorpcia, ionizácia atď.

Rýchlosť korózie oxidáciou kovov v plyne vyjadrená ako úbytok hmotnosti za časovú jednotku, môže mať rôznu závislosť. Vznikajúce korózne produkty môžu spomaliť koróziu v dôsledku zhoršenia prístupu korózneho prostredia ku kovu, tzn. vrstva koróznych produktov má ochranný účinok. Vrstva koróznych produktov môže, ale nemusí spomaľovať difúziu korózneho prostredia ku kovu.

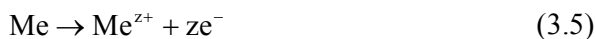
Podstatný rozdiel elementárnych rozmerov kryštalickej mriežky základného kovu a koróznej vrstvy spôsobuje na ich rozhraní pnutie. Po prekročení hranice mechanickej pevnosti dôjde k odtrhnutiu časti vrstvy a vzniká opätovná možnosť styku kovu s koróznym prostredím [40]. Kvalitatívnym parametrom pre stanovenie ochranného účinku oxidovej vrstvy je Pilling-Bedworthovo pravidlo. Vychádza z predpokladu, že pre dostatočný ochranný účinok musí byť objem vrstvy väčší ako objem kovu, ktorý bol zoxidovaný. Matematickou formuláciou uvedeného predpokladu je rovnica (3.4) [36]:

$$PB = \frac{V_{\text{MeO}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{MeO}} \cdot \rho_{\text{MeO}}}{M_{\text{Me}} \cdot \rho_{\text{Me}} \cdot n} \quad (3.4)$$

kde PB je Pilling-Bedworthov pomer, V je objem oxidovanej zložky MeO a kovovej zložky Me, M je molárna hmotnosť oxidovanej zložky MeO alebo kovovej zložky Me a ρ je hustota príslušnej zložky. Veličina n vyjadruje počet atómov kovu v molekule zlúčeniny. Dobré ochranné vlastnosti vykazuje vrstva s hodnotou $PB \geq 1$, za predpokladu, že vzniká vrstva len jedného typu oxidu, oxid nie je prechavý, a nebola dosiahnutá príliš veľká hrúbka oxidovej vrstvy ($PB > 2,0$), pretože by dochádzalo k veľkému vnútornému pnutiu na jej rozhraní so základným kovom. V prípade horčíku je hodnota $PB = 0,79$, čo znamená že na jeho povrchu nevzniká vrstva s dostatočným ochranným účinkom [36, 43].

3.2.2.2 Elektrochemická korózia

Podstatou elektrochemickej korózie sú redoxné deje odohrávajúce sa na elektródach. Celkový proces elektrochemickej korózie zahŕňa dve čiastkové reakcie. Prvou je oxidácia kovu (Me) na anóde podľa rovnice:

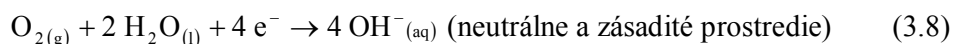


kde Me je čistý kov Me^{z+} jeho oxidovaná forma, z počet vymenených elektrónov (e^-). Pri anódovej reakcii sa z valenčnej vrstvy kovu uvoľňujú elektróny, vymieňa sa elektrický náboj, ktorý nabíja, *polarizuje*, anódu. Produktom je zoxidovaný kov Me^{z+} , ktorý zostáva rozpustný v koróznom prostredí. Druhou reakciou je redukcia niektorej zložky korózneho prostredia. Redukcia prebieha na katóde podľa rovnice:

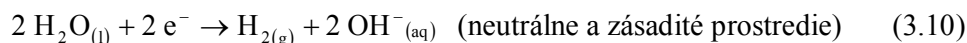
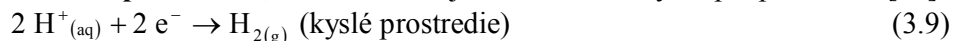


Katódová reakcia spotrebováva elektróny vzniknuté anódovou reakciou, *depolarizuje* anódu, tak aby bola splnená podmienka elektroneutrality. Preto sa katódová reakcia označuje ako reakcia depolarizačná. Pri korózii v prostredí vodného roztoku, teda aj v atmosférickej vlhkosti prichádzajú do úvahy depolarizácie redukciou vzdušného kyslíku, oxóniových katiónov H_3O^+ alebo vody. Podľa toho sa korózia označuje ako korózia s kyslíkovou resp. vodíkovou depolarizáciou.

Kyslíková depolarizácia, mechanizmus reakcie závisí na pH prostredia sumárna rovnica má tvar [36]:



Vodíková depolarizácia, mechanizmus je rovnako závislý na pH prostredia [36]:



Termodynamický popis elektródových reakcií vyjadruje Nernst-Petersonov vzťah. Pre elektródový potenciál kovovej elektródy ponorenej do roztoku svojich iónov má tvar [42]:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (3.11)$$

kde E^0 je štandardný elektródový potenciál, R je univerzálna plynová konštanta, T je termodynamická teplota, z je počet vymenených elektrónov, F Faradayova konštanta a a je aktivita oxidovanej resp. redukovanej formy. Štandardný elektródový potenciál vyjadruje snahu kovu oxidovať sa a uvoľňovať elektróny. Kovy ťažko podliehajúce oxidačným reakciám sú považované za ušľachtilé, konvenčne sa im priraduje kladný potenciál. Naopak

kovy ľahko sa ionizujúce sú neušľachtilé a hodnoty ich potenciálov sú záporné. Štandardný elektródový potenciál vodíkovej elektródy (SHE) je podľa konvenčnej dohody nulový. Ostatné potenciály sú k nemu vzťahované, nejde teda o absolútne hodnoty. Elektródové potenciály kovov slúžia na vzájomné porovnávanie redoxného systému. Ušľachtilé kovy majú všeobecne lepšiu koróznou odolnosť ako kovy neušľachtilé, ale hodnota potenciálu nie je jediné kritérium koróznej odolnosti a preto existujú neušľachtilé kovy s lepšou koróznou odolnosťou oproti iným ušľachtilým. Horčík patrí medzi neušľachtilé kovy ($E^0 = -2,37$ V) a aj medzi kovy s najnižšou koróznou odolnosťou. Porovnanie termodynamickej ušľachtilosti a koróznej odolnosti je uvedené v Tab. 5 [39]. Hodnoty potenciálov v tabuľke sú uvádzané oproti SHE. Dôvodom je to, že vyššia hodnota štandardného elektródového potenciálu poskytuje informáciu o správaní sa v redoxnom systéme o rovnováhach v ňom, napr. o afinite ku kyslíku, ale z korózneho hľadiska je významný aj kinetický aspekt korózie. Rýchlosť korózie môže byť nízka z už uvedených príčin: pasívna vrstva, zlá difuzivita korózneho prostredia kovom apod. V tabuľke je porovnanie kovov podľa hodnoty ich štandardných elektródových potenciálov a ich skutočnej koróznej odolnosti. Toto poradie ukazuje, že niektoré neušľachtilé kovy napr. Zr, Ti disponujú lepšou koróznou odolnosťou ako typický ušľachtilé kovy Ag a Cu.

Tab. 5: Porovnanie elektrochemických potenciálov a koróznej odolnosti kovov [39]

| Ionizácia | Štandardný elektródový potenciál [V] | Poradie koróznej odolnosti |
|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Pt \rightarrow Pt ²⁺ | +1,60 | Pt |
| Au \rightarrow Au ³⁺ | +1,38 | Au |
| Ag \rightarrow Ag ⁺ | +0,81 | Zr |
| Cu \rightarrow Cu ²⁺ | +0,35 | Ti |
| Pb \rightarrow Pb ²⁺ | -0,13 | Ag |
| Sn \rightarrow Sn ²⁺ | -0,16 | Cr |
| Ni \rightarrow Ni ²⁺ | -0,25 | Cu |
| Cd \rightarrow Cd ²⁺ | -0,40 | Ni |
| Fe \rightarrow Fe ²⁺ | -0,44 | Pb |
| Cr \rightarrow Cr ³⁺ | -0,51 | Al |
| Zn \rightarrow Zn ²⁺ | -0,76 | Sn |
| Mn \rightarrow Mn ²⁺ | -1,10 | Fe |
| Zr \rightarrow Zr ⁴⁺ | -1,53 | Cd |
| Ti \rightarrow Ti ²⁺ | -1,63 | Zn |
| Al \rightarrow Al ³⁺ | -1,69 | Mg |
| Mg \rightarrow Mg ²⁺ | -2,37 | Mn |

3.3 Elektrochemické procesy korózie kovov

Elektrochemické procesy pri chemických reakciách možno sledovať v prítomnosti dvoch elektricky vodivých fáz. Termodynamický aparát umožňuje odvodiť súvislosť medzi veličinami popisujúcimi priebeh a zmeny počas chemických reakcií a merateľnými

elektrickými veličinami. Týmito veličinami sú elektródový potenciál, elektrický prúd, prúdová hustota, elektrický odpor apod.

3.3.1 Základné elektrochemické pojmy

3.3.1.1 Elektródový potenciál

V súvislosti s termodynamickými aspektmi reakcií prebiehajúcimi v roztoku sa štandardný elektródový potenciál definuje ako potenciál elektródy kovu ponorenej do roztoku vlastnej soli s jednotkovou aktivitou za štandardných podmienok. Nie je absolútnou veličinou, vzťahuje sa k hodnote potenciálu referenčnej elektródy. Pre zmenu Gibbsovej energie reakcie vo vzťahu k elektródovému potenciálu bol odvodený termodynamický vzťah [39]:

$$dG_r = -n \cdot F \cdot E \quad (3.12)$$

kde n je počet elektrónov vymenených pri elektrochemickej reakcii, F je Faradayova konštanta, E napätie článku. Faraday odvodil pre elektrochemickú reakciu zákon, vyjadrený vzťahom medzi elektrickým prúdom prechádzajúcim kovom počas reakcie a rýchlosťou chemických zmien (hmotnosť zreagovanej látky za čas), zákon vyjadruje rovnica [39]:

$$\frac{m}{t} = \frac{A}{z \cdot F} \cdot i \quad (3.13)$$

kde m je hmotnosť zreagovanej látky, A je atómová alebo molekulová hmotnosť látky, i je prúd, ktorý obodom pretiekol za čas t , z je počet elektrónov potrebných na vylúčenie jednej chemickej entity, F je Faradayova konštanta.

Hodnota štandardného elektródového potenciálu, platí len za štandardných podmienok (tlak 101 325 Pa, teplota 25 °C a pri koncentrácii iónov v roztoku 1 mol·dm⁻³), preto je nutné definovať podmienky, pri ktorých je potenciál určený. Takto definovaný potenciál sa nazýva rovnovážny potenciál E_r . Nernst pre rovnovážny potenciál odvodil vzťah (3.11). Za predpokladu dosiahnutia rovnovážneho potenciálu už korózna reakcia z termodynamických príčin ďalej neprebíha. Pre priebeh reakcie musí byť potenciál povrchu elektródy E rôzny od rovnovážneho potenciálu E_r , platí [40]:

$$E - E_r = \eta \neq 0 \quad (3.14)$$

Takto definovaná veličina η sa nazýva prepätie a vyjadruje hnaciu silu reakcie [41].

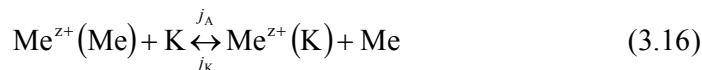
3.3.1.2 Korózný prúd, prúdová hustota, polarizačné diagramy

Prepätie umožňuje charakterizovať korózne reakcie za stavu termodynamickej nerovnováhy. Avšak podľa princípu dynamickej rovnováhy aj v tomto stave prebiehajú čiastkové reakcie, ktorých účinkov sa navzájom ruší. Znamená to, že prebiehajú určitou rýchlosťou za rovnovážneho potenciálu i korózne reakcie. Reakcie sú to protichodné a prebiehajú na jednom povrchu. Celkový výtlačok reakcie je potom nulový a rýchlosť každej čiastkovej reakcie možno merať pomocou veličiny prúdové hustoty j v jednotkách [A·m⁻²]. Pretože, ide o reakcie protichodné, označuje sa prúdová hustota vyjadrujúca, o ktorú z čiastkových reakcií sa jedná indexom, tzn. j_A (anódová reakcia) a j_K (katódová reakcia). Pri rovnováhe potom platí podmienka:

$$j_A + j_K = 0 \quad (3.15)$$

Kinetický opis reakcie pomocou prúdových hustôt možno odvodiť zo všeobecnej elektródovej reakcie kovu v rovnováhe so svojimi iónmi. Ión-atóm kovu (Me^{z+}), kladný náboj je v kovovej fáze (Me) voľne pohyblivý. Tento ión môže na povrchu reagovať

s komplexotvorným činidlom K (H_2O , NH_3 , OH^- atď.), vďaka čomu vzniká komplex $\text{Me}^{z+}(\text{K})$. Tento dej je popísaný v nasledujúcej rovnici [39]:



Za rýchlosť chemickej reakcie sa považuje nárast prúdovej hustoty j reakcie, ako súčtu prúdových hustôt čiastkových reakcií. Potom je rýchlosť chemickej reakcie z rovníc kinetiky vratných reakcií vyjadrená vzťahom [39]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (3.17)$$

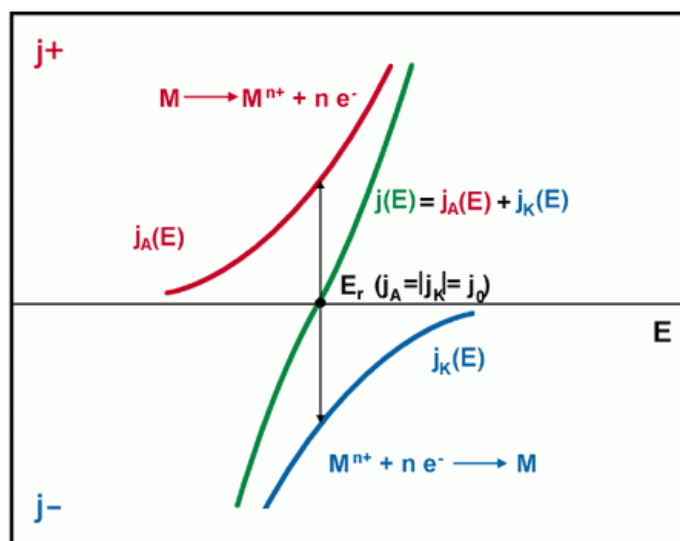
kde sa konštanta j_0 označuje ako výmenná prúdová hustota, α je koeficient prenosu náboja analogický stupňu konverzie chemickej reakcie, z je počet elektrónov vymenených pri reakcii, F je Faradayova konštanta, R univerzálna plynová konštanta, T je termodynamická teplota a η je prepätie elektrochemického článku. Prvá časť rovnice zodpovedá anódovej reakcii a je matematickým, predpisom anódovej krivky [39]:

$$j_A = j_0 \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (3.18)$$

potom funkčný predpis katódovej krivky je vyjadrený vzťahom [39]:

$$j_K = -j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (3.19)$$

Predchádzajúce vzťahy (3,17), (3.18) a (3.19) sú matematickým vyjadrením funkčnej závislosti $j = f(\eta)$, ktorá je nutná pre konštrukciu úplnej polarizačnej krivky. Polarizačná krivka s rovnovážnym potenciálom E_r je uvedená na Obr. 13 [44].



Obr. 13: Polarizačný diagram s rovnovážnym potenciálom [44]

Okrem vyššie uvedených závislostí (3.17), (3.18) a (3.19) vo vzťahu k prúdovej hustote môže byť riadiacim dejom koróznej reakcie difúzia, ktorej dôsledkom je difúzna polarizácia. Riadiacim môže byť aj taký dej, ku ktorému dochádza za hranicami difúznej vrstvy kovovej elektródy. Najvýznamnejším príkladom takéhoto procesu je konvekcia [39]. Vzťah pre difúznou prúdovú hustotu j_d , v dostatočne elektricky vodivom prostredí má tvar [39]:

$$j_d = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot (a_0 - a)}{\delta} \quad (3.20)$$

kde z počet elektrónov vymenených v elektródovej reakcii, F je Faradayova konštanta, D je difúzny koeficient, a_0 aktivita látky v roztoku, a je aktivita látky pri povrchu elektródy a δ je hrúbka difúznej vrstvy.

Na povrchu kovu môže prebiehať viac elektrochemických reakcií (katódových aj anódových). Každá jednotlivá reakcia sa uskutočňuje pri istom prepätí, ktoré je závislé na prúdovej hustote danej reakcie. Na elektróde sa ustáľuje zmiešaný potenciál E_z , ktorý nie je termodynamickým potenciálom a je závislý na kinetike čiastkových elektródových reakcií. V prípade systému koróznych reakcií ide o korózny potenciál E_k daný vzťahom [36]:

$$E_z = E(j_A) = E(j_K) = E_k \quad (3.21)$$

Takto je možné vysvetliť problém nižšej koróznej odolnosti ušľachtilejších kovov oproti niektorým neušľachtilejším kovom aj napriek faktu, že majú kladnejší štandardný elektródový potenciál. Korózny potenciál kovu závisí tiež na kinetike reakcie. Rýchlosť korózie zodpovedajúca anódovej reakcii pri určitom koróznom potenciály E_k a jednotkovej aktivite (do reakcie vstupujúcich látok) vôbec nezávisí na prepätí, ako možno usúdiť zo vzťahu (3.18). Zo vzťahu (3.18) za spomínanej situácie potom vyplývajú rozhodujúce fyzikálne parametre ovplyvňujúce koróznou rýchlosť. Sú to hodnota výmennej prúdovej hustoty j_0 , hodnota koeficientu prenosu náboja α a samozrejme teplota T . Pre koróznou odolnosť kovu je charakteristická hodnota výmennej prúdovej hustoty, nie hodnota štandardného elektródového potenciálu.

4 HODNOTENIE KORÓZIE

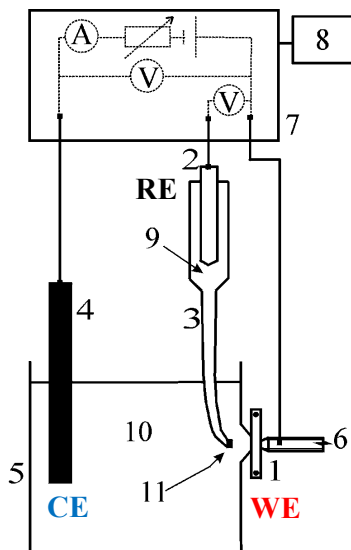
4.1 Elektrochemické metódy

Elektrochemické metódy hodnotenia koróznej odolnosti aplikujú teoretické poznatky termodynamických disciplín a disciplín fyzikálnej chémie, ktorú pre deje vo vodivých prostrediach elektrolytov študuje elektrochémia. Samostatne a kombináciou s inými metódami umožňujú identifikáciu korózných mechanizmov, výpočet korózných rýchlostí a relatívne dobrú predikciu životnosti materiálov v rôznych korózných prostrediach, ktoré spĺňajú podmienku dostatočnej elektrickej vodivosti.

Elektrochemické metódy pre korózný monitoring:

- potenciodynamické – meria sa závislosť prúdovej hustoty na potenciály skúmanej vzorky
- potenciostatické – meria sa časová závislosť prúdovej hustoty pri konštantnom potenciály
- galvanostatické – meria sa časová závislosť potenciálu pri konštantnej prúdovej hustote
- metódy elektrochemického šumu (ENM)
- elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) [36, 45]

Najčastejším experimentálnym zariadením pre tieto merania je v súčasnosti potenciostat v typickom trojelektrodovom zapojení na Obr. 18 [46]. Hlavnými súčasťami sú pracovná elektróda (WE, work electrode), ktorou je skúmaný vodivý materiál, potenciál tejto elektródy je meraný oproti referenčnej elektródy (RE) so známym potenciálom, najčastejšie sa používa nasýtená kalomelová elektróda (SCE, saturated calomel electrode). WE je polarizovaná externým zdrojom, elektrický obvod musí byť uzavretý, pretože len vonkajšie privedené alebo odvedené elektróny vyvolávajú elektródové procesy. Do obvodu musí byť zaradená ešte pomocná elektróda (CE, counter electrode).



Obr. 14: Trojelektrodové usporiadanie elektrochemickej cely: 1-vzorka, 2-referenčná elektróda, 3-solný mostík, 4-pomocná elektróda, 5-banka s elektrolytom, 7-meracia jednotka, 8-PC, 9-nasýtený roztok (často KCl), 10-elektrolyt, 11-semipermeabilná membrána [46]

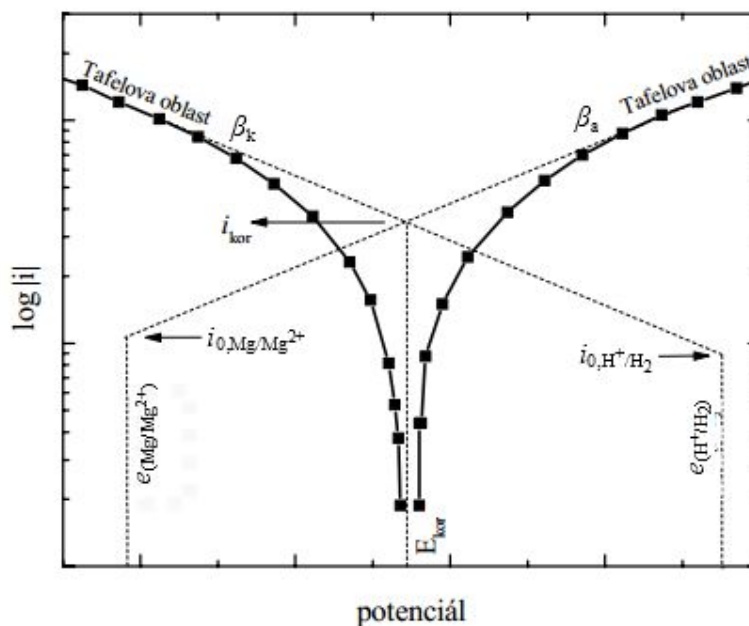
4.1.1 Potenciodynamické skúšky

Potenciodynamické skúšky poskytujú informácie o priebehu korózných a ďalších elektrochemických procesov na základe získanej závislosti prúdovej hustoty i (v predchádzajúcom texte bola veličina označovaná symbolom j , podľa hlavne starších

literárnych zdrojov, v súčasnosti je uprednostňovaný symbol i) na vloženom potenciále E . Veľkou výhodou je možnosť kvantitatívneho vyhodnotenia vychádzajúceho z princípov fenomenologickej termodynamiky, najmä s využitia Nernstovej rovnice (3.11) a Faradayových zákonov elektrolyzy. Po vložení kovovej vzorky do elektrolytu sa potenciál ustáli na hodnote E_{kor} (korózný potenciál). Systém sa nachádza v stave rovnováhy, rýchlosť oxidačnej a redukčnej reakcie je rovnaká. Pri potenciodynamickej skúške sa za pomoci externého zdroja takýto systém uvádza zo stavu rovnováhy do oblasti anódovej (urýchľuje sa oxidačná, teda korózna reakcia), alebo aj do oblasti katódovej. Neustále je zaznamenávaná aktuálna prúdová hustota. Tento proces sa nazýva *polarizácia*. Získané dáta možno zobraziť v polarizačnom diagrame v semilogaritmických súradniciach ako závislosť $\log|i| = f(E)$. Na Obr. 15 [47], je príklad polarizačného diagramu pre systém Mg/Mg^{2+} . Lineárne oblasti v takomto diagrame sa nazývajú Tafelove oblasti. Extrapoláciou týchto oblastí je možné stanoviť hodnotu i_{kor} , ktorá je mierou koróznej rýchlosti podľa vzťahu [45]:

$$v_{kor} = \frac{i_{kor} \cdot M}{n \cdot F} \quad (4.1)$$

kde v_{kor} je korózna rýchlosť, M molárna hmotnosť, n počet vymenených elektrónov a F je Faradayova konštanta. Na Obr. 15 [47] sú polarizačné krivky zobrazené v semilogaritmických súradniciach. Smerom do katódovej oblasti (krivka vľavo od E_{kor}) rastie hodnota i_k na úkor i_a – jedná sa o katódovú polarizačnú krivku. Smerom do oblasti anódovej (krivka vpravo od E_{kor}) je to presne naopak – jedná sa o anódovú polarizačnú krivku. Tieto polarizačné krivky sú súčtovými krivkami katódovej (i_k) a anódovej (i_a) prúdovej hustoty, ako je to znázornené na Obr. 13 [44], ktorý je zobrazený v lineárnych súradniciach.



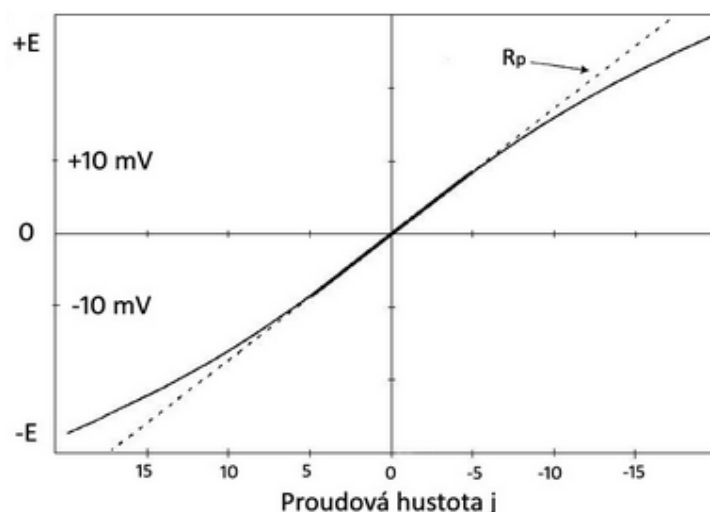
Obr. 15: Polarizačné krivky pre katódovo polarizovaný systém Mg/Mg^{2+} [47]

Závislosť medzi polarizačným odporom R_p (pozri ďalší odstavce) a koróznym prúdom i_{kor} môže byť vyjadrená z Tafelovej analýzy podľa rovnice Sterna-Gearyho [49]:

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_k)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (4.2)$$

kde i_{kor} je korózna prúdová hustota, β_a a β_k sú smernice dotyčníc ku krivke v Tafelovej oblasti anódovej resp. katódovej krivky, R_p je polarizačný odpor a B je Sternov-Gearyho koeficient (konštanta úmernosti rozmerovo zodpovedajúca elektrickému potenciálu [50]).

Metódou pre získanie ďalších koróznych parametrov je metóda polarizačného odporu. Predpokladá lineárnu závislosť potenciálu na prúdovej hustote v blízkom okolí korózneho potenciálu a pri nízkom prepätí ($\eta = \pm 10$ mV). Smernica vedená ku krivke v bode nulovej hodnoty prúdovej hustoty j , sa rovná hodnote polarizačného odporu R_p . Situácia je zobrazená na Obr. 16 [38].



Obr. 16: Polarizačný odpor R_p [38]

4.1.2 Elektrochemická impedančná spektroskopia

Základnou uvažovanou veličinou je impedancia, ktorá je analógiou Ohmovho odporu, ale pre aplikácie striedavých elektrických potenciálov a prúdov, okrem toho je to veličina frekvenčne závislá.

Matematicky je to komplexná funkcia. Vyplyva to z povahy veličín aplikovaného potenciálu a prúdovej odozvy. Aplikovaný elektrický potenciál E_t je funkciou času podľa vzťahu [49]:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (4.3)$$

kde E_0 je amplitúda napätia, ω uhlová frekvencia a t je čas. Prúdová odozva I_t na aplikovaný potenciál je tiež časovo závislá veličina daná vzťahom [49]:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (4.4)$$

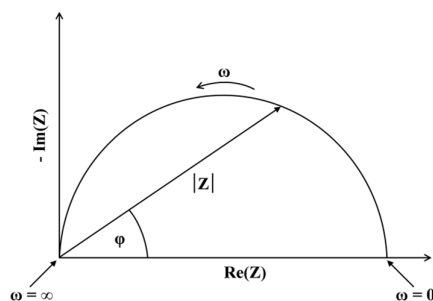
kde I_0 je amplitúda prúdu, ω uhlová frekvencia, t je čas a ϕ fázový posun potenciálu a prúdu. Z Ohmovho zákona je možné vyjadriť impedanciu Z ako pomer [49]:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (4.5)$$

Z využitím Eulerovej rovnice komplexného čísla možno vzťah 5.3 prepísať na tvar:

$$Z = \exp(i\phi) = Z' - iZ'' \quad (4.6)$$

kde i je komplexná jednotka, Z' je reálna impedancia a Z'' impedancia imaginárna. Význam jednotlivých veličín je graficky popísaný na Obr. 17 [51].



Obr. 17: Grafické zobrazenie komplexnej impedancie v Nyquistovom diagrame [51]

Elektrické obvody sa podľa teórie rozdeľujú na lineárne a nelineárne. Impedančná charakteristika lineárnych obvodov je výrazne jednoduchšia. Vo všeobecnosti je potenciostatická korózna cela nelineárny systém. S dostatočnou presnosťou je možné uvažovať len malú časť krivky závislosti prúdovej odozvy na potenciále, táto situácia sa nazýva *pseudolinearita*. Vo väčšine prípadov sa v EIS experimentoch aplikuje striedavý potenciál v rozsahu 1-10 mV, ktorý podmienku *pseudolinearity* spĺňa [49, 52].

Významnou požiadavkou na meranie EIS je ustálený stav. Dosiahnutie môže byť problematické a to tým viac, čím dlhší je čas experimentu. Počiatočné ustálenie je pomerne jednoduché zaistiť ponechaním krátkej doby relaxácie systému. Počas dlhotrvajúcich experimentov je však nutné počítať s rušivými vplyvmi ako sú adsorpcia, rozpúšťanie nečistôt, degradácia povlakov, rozpúšťanie produktov reakcií apod.

Matematický popis impedančných charakteristík vychádza z analógií z elektrotechnickej teórie prvkov elektrických obvodov. Predovšetkým zo spôsobov ich radenia a to do série:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (4.7)$$

kde Z_{eq} je celková impedancia ekvivalentného obvodu a Z_1 - Z_n sú impedancie prvkov elektrického obvodu. Celková impedancia pri paralelnom usporiadaní je:

$$Z_{eq} = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot \dots \cdot Z_n}{Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n} \quad (4.8)$$

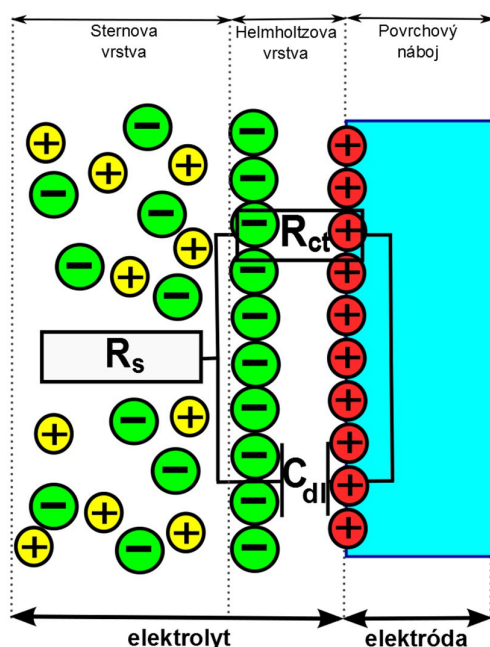
Prehľad prvkov elektrických obvodov vyskytujúcich sa v elektrochémií a príslušné rovnice impedancií a admitancií (reciproká impedancia) sú uvedené v Tab. 6 [52]

Tab. 6: Elementy elektrochemických obvodov [52]

| Element obvodu | Značka | Impedancia | Admitancia |
|-----------------------------------|--------|---|---|
| odpor | R | R | $1/R$ |
| kapacitor | C | $1/i\omega C$ | $i\omega C$ |
| induktor | L | $i\omega L$ | $1/i\omega L$ |
| Warburgova impedancia (nekonečná) | W | $1/Y_0 \sqrt{i\omega}$ | $Y_0 \sqrt{i\omega}$ |
| Warburgova impedancia (konečná) | O | $1/Y_0 \sqrt{i\omega} \coth(B\sqrt{i\omega})$ | $\tanh(B\sqrt{i\omega})/Y_0 \sqrt{i\omega}$ |
| CPE | Q | $1/Y_0 (i\omega)^n$ | $Y_0 (i\omega)^n$ |

V tabuľke sú uvedené veličiny R elektrický odpor, C kapacitancia, ω uhlová frekvencia, L induktancia, Y_0 amplitúda admitancie a n je tzv. frakčný koeficient charakterizujúci neidealitu kapacitného správania prvku (CPE, constant phase element) oproti ideálnemu kapacitoru ($n = 1$).

Fyzikálny význam prvkov, ktoré sú súčasťou tzv. *Randlesovej cely* (najjednoduchšieho elektrochemického systému) je zrejmý z Obr. 18. Odpor R_s je odpor proti prenosu náboja elektrolytom, odpor R_{ct} (charge transfer) je výsledkom polarizácie elektródy a obmedzuje transport náboja v smere k povrchu elektródy a od neho, často sa označuje ako R_p , polarizačný odpor. C_{dl} označuje kapacitu vytvorenej elektrickej dvojvrstvy na rozhraní elektróda-elektrolyt. Podľa teórie elektrickej dvojvrstvy v roztokoch ide konkrétne o Helmholtzovu vrstvu tzn. ideálne monomolekulárnu vrstvu protiónov elektrostaticky viazanú na povrch elektródy.



Obr. 18: Elektrochemické usporiadanie prvkov v Randlesovej cele

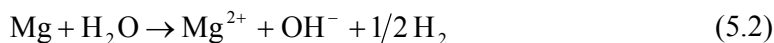
Pre štúdium korózie kovov sa v prípade, že tento model vyhovuje realite vyhodnocujú predovšetkým parametre R_{ct} a C_{dl} . S rastúcou hodnotou odporu R_{ct} klesá rýchlosť koróznej reakcie. Kapacita dvojvrstvy poskytuje informáciu o povahe dvojvrstvy. V prípade nehomogenity vrstvy na strane elektródy (kovu) je matematický vzťah pre impedanciu kapacitora neuspokojivý. Z tohto dôvodu sa využije prvok CPE, matematický vzťah pre impedanciu kapacitora sa koriguje zavedením tzv. frakčného koeficientu n . Koeficient n má empirický charakter a je mierou nehomogenity vrstvy na povrchu elektródy. Nehomogenity sa prejavujú poklesom hodnoty koeficientu v intervale $n \in (0, 1)$. V zobrazení Nyquistovho diagramu sa nehomogenita vrstvy prejavuje sploštením polkružnice smerom k ose x [52].

Experimenty s Mg zliatinami sa prevádzajú obvykle v potenciostatickom režime EIS, pri rozsahu frekvencií od stoviek kHz po jednotky mHz.

5 KORÓZNE SPRÁVANIE HORČÍKOVÝCH ZLIATIN V HANKOVÝCH ROZTOKOCH

Kapitola sa zaoberá súčasnými poznatkami v oblasti elektrochemickej charakterizácie vybraných horčíkových zliatin v Hankových roztokoch a prostrediach roztoku NaCl. Predovšetkým charakterizácia metódou EIS, ale aj potenciodynamických skúšok. Rešerš je venovaná problematike, ktorá bude ďalej riešená v rámci experimentálnej časti a to rozdielom v koróznom správaní zliatin AZ31 a AZ61, prípadnému porovnaniu s bežnou zlatinou AZ91.

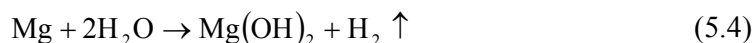
Hankove roztoky patria medzi tzv. SBF (simulated body fluid) roztoky. Boli vyvinuté tak, aby simulovali podmienky v živých organizmoch alebo zabezpečovali určitú funkciu pre živé organizmy, napr. vyživováciu. Hankove roztoky sú vyvážené soľné a fyziologické roztoky. Sú navrhnuté tak, aby boli schopné krátkodobo uchovávať životaschopné bunky [53]. Chemickú podstatu reakcií prebiehajúcich pri korózii horčíku v roztoku SBF pri dobe expozície menšej ako 1 hod pri neutrálnom pH (pH = 7,4) popisuje Song v [54]. V anódovej oblasti prebiehajú nasledujúce čiastkové reakcie:



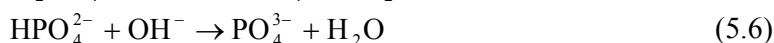
V oblasti katódovej prebiehajú depolarizačná reakcia:



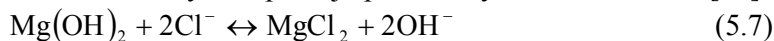
Sumárna chemická reakcia má tvar:



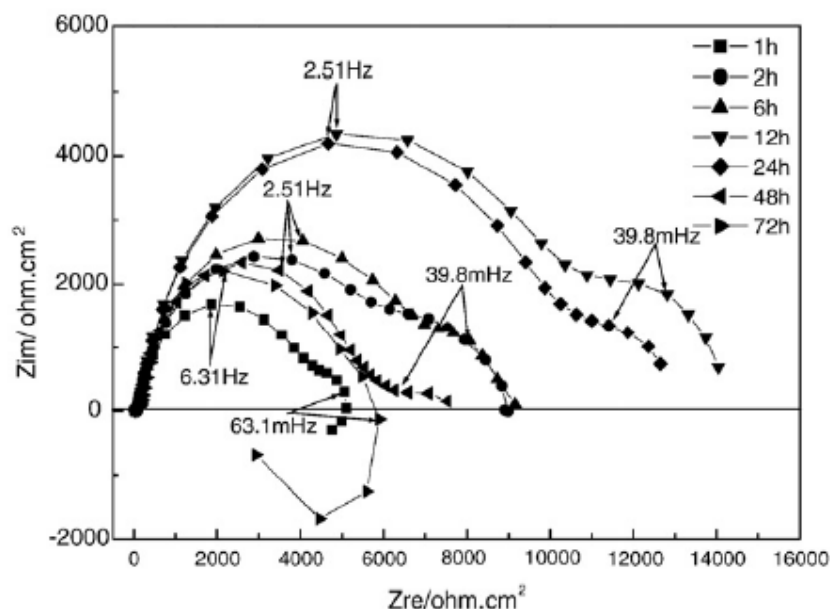
Rozpúšťanie kovu a vývoj H_2 spôsobuje rast pH roztoku SBF. Vysoká koncentrácia OH^{-} pri povrchu substrátu kovu podporuje ďalšie reakcie:



Fosforečnanové anióny následne reagujú s prítomnými kationmi Ca^{2+} a Mg^{2+} za vzniku produktov rôznej rozpustnosti a stechiometrického zloženia. Najagresívnejšou zložkou korózneho prostredia sú chloridové anióny. Rozpúšťajú pasívnu hydroxidovú vrstvu [55]:



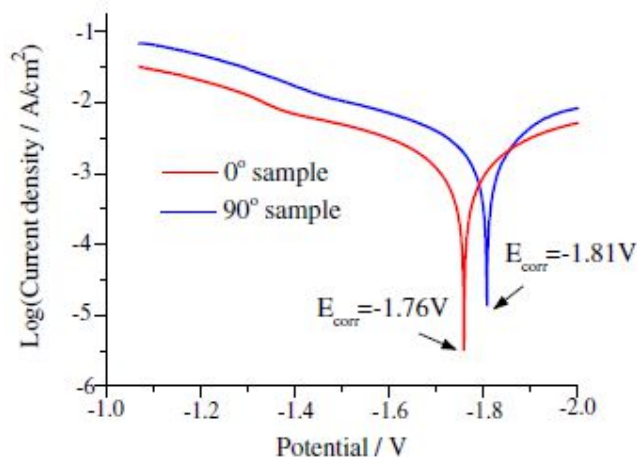
Správanie zliatiny AZ31 v Hankových roztokoch študuje Song Y. a kol. v práci [56], pomocou EIS a potenciodynamických skúšok objasňujú procesy prebiehajúce pri korózii zliatiny AZ31 v roztoku SBF v závislosti na čase. Po expozícii do 1 hodiny Nyquistove diagramy ukazujú tri nezávislé časové konštanty zodpovedajúce vytvoreniu elektrickej dvojvrstvy, povrchovej vrstvy korózných produktov a existencii metastabilných iónov Mg^{+} . V dobe medzi 2-48 hod sa elektrochemické správanie zjednoduší. Výsledky boli interpretované existenciou dvoch sériovo zapojených kapacitných obvodov, vysoko a nízko-frekvenčného. Po 72 hod sa namiesto nízko-frekvenčného kapacitného obvodu uplatňuje obvod induktancie súvisiaci s procesom bodovej korózie. Nyquistove diagramy prevedených experimentov sú na Obr. 19 [56].



Obr. 19: Expozícia zliatiny AZ31v SBF pre rôzne expozičné doby [56]

Vplyv technológie spracovania na korózne charakteristiky analyzuje Bukovinová L. a Hadzima B. v [57]. Na analýzu správania bola využitá kombinácia ponorových testov (5 min až 504 hod) a EIS, spoločne s morfológickým hodnotením povrchu. Podľa výsledkov elektrochemická odozva v dobe do 72 hod pozostáva z dvoch kapacitných obvodov pri vysokých a stredných frekvenciách a jedného indukčného pri nízkych frekvenciách. Dlhšie expozície vedú k zjednodušeniu elektrickej charakteristiky. Pri vyšších frekvenciách je to jeden kapacitný obvod a pri nižších jeden indukčný. Skúmaná je homogenita povrchových vrstiev produktov zavedením prvku CPE. Homogenita počiatočných vrstiev $\text{Mg}(\text{OH})_2$, vyjadrená frakčným koeficientom n je hodnotená ako vysoká, kvôli nízkej pórovitosti. Po 168 hod bola vytvorená vrstva bielych korózných produktov, podľa analýzy zmes hydroxidov, oxidov a chloridov. Takéto vrstvy vykazujú vyššiu pórovitosť a klesá hodnota frakčného koeficientu n . Polarizačný odpor rástol s dobou expozície až do 72 hod. Po 168 hod bol pozorovaný nárast pH súvisiaci s prechodom zo stavu aktívneho do pasívneho, vznik bielych vrstiev. Následne opäť došlo k rastu R_p , v dobe 168-336 hod, k poklesu došlo až po 504 hod. Ako dôležitý faktor autori hodnotia jemnozrnnosť materiálu, ktorá vedie k rovnomernejšej korózii.

Xin R. a kol. v štúdií [58] skúmajú vplyv mikroštruktúry zliatiny AZ31, konkrétne orientácie zŕn na koróznou odolnosť. Pri krátkom čase ponoru v roztoku SBF ukázali výsledky získané z metód vývoja H_2 , potenciodynamických meraní a EIS vyššiu koróznou odolnosť vzorky s dominantnou orientáciou 0° voči kryštalografickej osi c oproti orientácií 90° tzn. preferenčné roviny $(10\bar{1}0)$ a $(11\bar{2}0)$. Pri dlhodobých expozičných dobách po 46 hod nie je tento rozdiel významný. Pozorovaný efekt orientácie zŕn na potenciodynamickú skúšku je zobrazený na Obr. 20 [58].

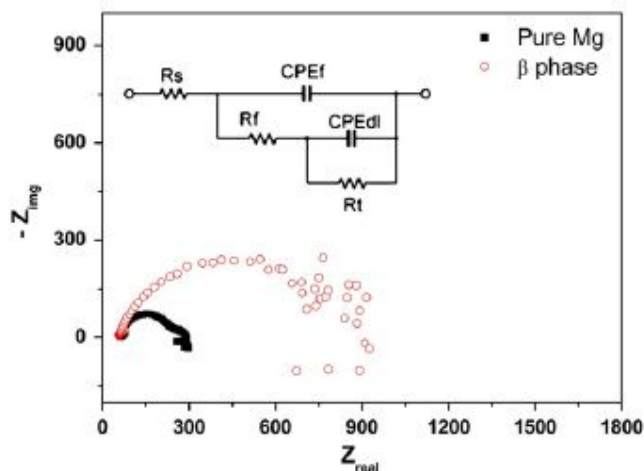


Obr. 20: Posun polarizačnej krivky súvisiaci s orientáciou zrn [58]

Mueller W. a kol. v práci [59] kriticky hodnotia výsledky korózných testov pre biomedicínske aplikácie získané z obvyklých elektrochemických metód. Tézou práce je predikcia správania sa zliatin AZ31 a LAE442 *in-vivo* na základe uskutočnených skúšok. Získané dáta podľa autorov vykazujú určitú inkonzistenciu elektrochemických metód so skutočnou *in-vivo* degradáciou. Za hlavné vplyvy boli označené, médium, zloženie zliatin a príprava povrchu uvedených zliatin. V práci je vyjadrená myšlienka, že pre reálnu využiteľnosť výsledkov testovacích metód je potrebné preskúmať predovšetkým transportné javy na rozhraní medzi materiálom a prostredím *in-vivo*.

Koróznymi charakteristikami zliatin AZ61 v roztokoch SBF sa zaoberá menej výskumných prác. Charakter korózných procesov diskutuje v jednoduchom prípade média s chloridovými iónmi Wang L. a kol. v článku [60], kde skúmajú zliatinu AZ61 v roztokoch NaCl, kde študujú oblasti korózie a pasivity. Výsledky porovnávajú so zliatinami AZ31 a AZ91. Rozoberajú tri prebiehajúce mechanizmy. Odlupovanie pasívnej vrstvy, jej následné rozpúšťanie a repasiváciu povrchu. Podľa výsledkov je pasívna oblasť AZ61 širšia ako oblasť AZ31 a podobná AZ91. Uvedené mechanizmy sú príčinou zmien v prúdovej hustote.

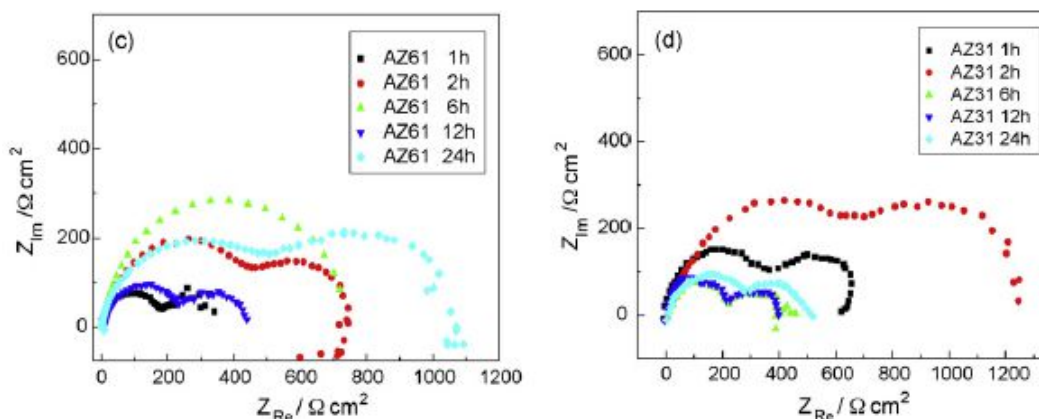
Korózne vlastnosti zliatin systému Mg-Al-Zn v hmotnostnom zastúpení Al 3-9 hm. % porovnáva a výsledky komentuje viacero prác z aktuálneho obdobia. Z pohľadu obsahu Al sú zaujímavé prejavy fázy $Mg_{17}Al_{12}$, ktorá je v rôznej miere zastúpená v zliatinách uvedeného systému. Samotná fáza má vyššiu koróznú odolnosť oproti Mg, ale negatívne sa prejavuje v Mg matici tvorbou korózných mikročlánkov, čím dochádza k celkovému zhoršeniu korózne odolnosti. Kannan a kol. sa v práci [61] zaoberajú biodegradabilitou samotnej β -fázy ($Mg_{17}Al_{12}$) v roztoku SBF. Na základe výsledkov elektrochemických skúšok dosahuje táto fáza vyššiu koróznú odolnosť ako čistý Mg. Výsledky získané metódou EIS ukazujú rozdiel v správaní Mg a β -fáze, sú zobrazené na Obr. 21 [61].



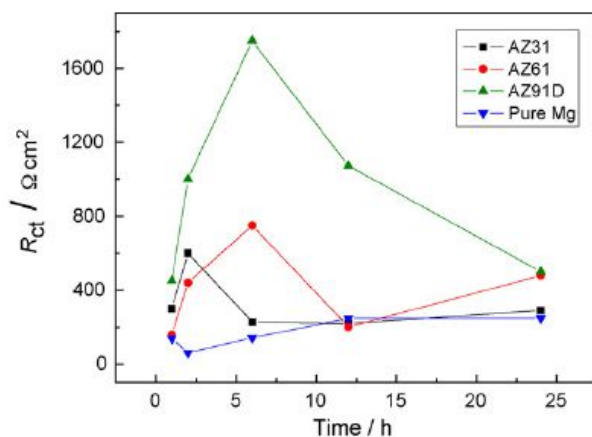
Obr. 21: Výsledky EIS pre čistý Mg a β -fáza v SBF pri 37 °C [61]

Ghoneim A.A. a kol. študujú v [62] elektrochemické správanie zliatin AZ31E a AZ91E v Hankových roztokoch. Koróznú odolnosť AZ91E hodnotia ako horšiu oproti AZ31E. Tento fakt dávajú do súvislosti z väčším zastúpením fázy $Mg_{17}Al_{12}$ a jej rovnomernejším rozložením v matrici. Pretože je potenciál čistej Mg matrice a uvedenej fázy rôzny, dochádza k tvorbe mikrogalvanických článkov a to predovšetkým v prípade AZ91E. Vo výsledkoch z EIS sa to prejavuje predovšetkým menšími hodnotami empirického koeficientu n , charakterizujúceho stabilitu vytvorenej vrstvy korózných produktov. Venujú sa aj inhibícií korózie prídavkom 0,01 M glukózaamín sulfátu.

Ďalšou z prác, ktorá hodnotí korózne správanie zliatin Mg s meniacim sa obsahom Al je štúdia [63] Wena Z. a kol., kde autori komplexne skúmajú korózne správanie čistého Mg a zliatin AZ91D, AZ61 a AZ31 v modifikovaných roztokoch telových tekutín (*m*-SBF). Podľa použitej metódy boli získané rôzne výsledky korózne odolnosti. V závislosti na expozičnom čase ukazuje EIS na niekoľko pravdepodobných dejov rastu, praskania a lomu vrstiev korózných produktov. Tieto deje sa v rôznom čase uplatňujú rôznou mierou na celkovom správaní korózneho systému. Porovnanie korózneho správania zliatin AZ31 a AZ61 je na Obr. 22 [63]. Na Obr. 23 [63] sú zobrazené hodnoty odporu proti prenosu náboja R_{ct} skúmaných vzoriek v závislosti na čase ponoru. Autori skúmajú aj prvkové zloženie s využitím analýzy EDS a morfológiu poškodenia povrchu. Čistý Mg koroduje pomerne rovnomerne, to približne korešponduje s ostatnými metódami. Zliatina AZ91D koroduje prevažne rovnomerne s výnimkou niekoľkých plytkých jamiek. Značne nerovnomerná je korózia v prípade AZ61, kde sa vyskytujú plytkšie jamky ako u AZ31.

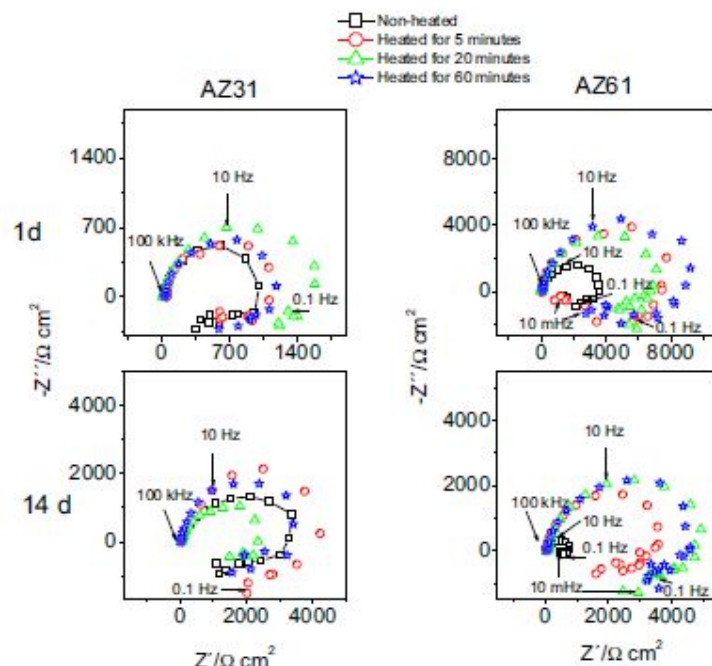


Obr. 22: Korózne diagramy EIS zliatina AZ31 a AZ61 v roztoku m-SBF pri 37 °C v uvedených expozičných časoch [63]



Obr. 23: Zmeny R_{ct} pre 4 vzorky po ponore v m-SBF pri 37 °C, v časoch 1, 2, 4, 12 a 24 hod [63]

Korózne charakteristiky za podmienok tepelne aktivovanej oxidácie vo vzťahu k natívnym oxidovým vrstvám na povrchu AZ31 a AZ61 študuje Feliu S. a kol. v práci [64]. Hodnotia vplyv atmosférických oxidových vrstiev na zliatinách AZ31 a AZ61. Pomocou analýzy röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) a EIS bol preukázaný vzťah medzi štruktúrou oxidových vrstiev a koróznou odolnosťou. V prípade AZ61 bol nájdený značný podiel spinelov (MgAl_2O_4) a MgO . Vyššia homogenita zoxidovaných vzoriek zvyšuje koróznou odolnosť oproti neupraveným vzorkám. Porovnanie korózne odolnosti po tepelne iniciovanej oxidácii pri rôznej dobe tepelnej úpravy, metódou EIS je uvedené na Obr. 24 [64].



Obr. 24: EIS diagramy vzoriek AZ31 a AZ61 po zvolenej tepelnej úprave: bez úpravy, výdrž pri teplote 200 °C na 5 min, 20 min a 60 min, expozičné časy sú uvedené vľavo [64]

Efektom tepelného spracovania pri teplotách nižších ako sú požadované pre režimy T4 a T6 sa zaoberá Feliu S. a kol. v práci [65], kde sa zaoberajú súvislosťou medzi tepelnou úpravou zliatin AZ31 a AZ61 a ich chemickým a fázovým zložením. Zistili, že tento vplyv je po ohreve na 200 °C po viac ako 5 min významný u zliatiny AZ31, kde dochádza k podstatnému zníženiu koróznej odolnosti preukázanej metódou EIS. Chemickým rozdielom u týchto zliatin je precipitácia čistých oxidov Al_2O_3 a ZnO na povrchu zliatiny AZ31. K tomu zrejme dochádza možnosťou difúzie samostatných atómov Al, po hraniciach zŕn k povrchu. V prípade AZ61 precipitujú na hraniciach zŕn precipitáty β -fázy, ktoré difúziu znemožňujú.

6 CIELE PRÁCE

Cieľom práce je charakterizácia korózných vlastností tvárnených horčíkových zliatin AZ31 a AZ61 s rôznou povrchovou úpravou (brúsený a leštený povrch) a v rôznych korózných prostrediach (SBF a SBF+). Korózne vlastnosti budú charakterizované pomocou elektrochemických metód lineárnej polarizácie (LP) a elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS).

Ciele práce sa dajú zhrnúť ako:

- optimalizácia vhodnej metodiky prípravy vzoriek a experimentálneho postupu elektrochemický meraní,
- získanie experimentálnych výsledkov z krátkodobých meraní LP,
- získanie experimentálnych výsledkov z dlhodobých skúšok metódou EIS na skúmaných materiáloch za zvolených experimentálnych podmienok
- posúdenie korózneho správania horčíkových zliatin AZ31 a AZ61, stanovenie korózných charakteristík,
- interpretácia nameraných elektrochemických charakteristík horčíkových zliatin vo vzťahu k štruktúre materiálu a drsnosti povrchu a vo vzťahu k chemickému zloženiu korózneho prostredia (SBF, SBF+).

7 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

7.1 Prístroje a pomôcky

Laboratórne sklo, brúsne kotúče SiC zrnitosti 1200-4000 (Streuers), leštiaci kotúč MOL 3 μm (Streuers), leštiaci kotúč NAP 1 μm (Streuers), leštiaci kotúč NAP 0,25 μm (Streuers) diamantové pasty 3-0,25 μm (Urdiamant), brúska Tegramin-25 (Streuers), elektrónový rastrovací mikroskop EVO LS 10 (Zeiss), elektromagnetické miešadlo s ohrevom MR HEI STANDARD (Heidolph), ultrazvuk Kraintek 5, lis CitoPress-10 (Streuers), pila Diskotom-6 (Streuers), fén Shower 2000 (Elite), potenciostat VSP-300 (BioLogic).

7.2 Chemikálie

- destilovaná voda (FCH VUT v Brne)
- etanol (96%, liehovar Kolín)
- izopropanol (čistý, Lachner)
- acetón (p.a., Lachner)
- kyselina chlorovodíková (35%, Lachner)
- kyselina octová (p.a., Lachner)
- chlorid sodný (čistý, Dorapis)
- kyselina pikroová (p.a., Fluka)
- lubrikant DP-Lubricant red (Streuers)
- Hankov roztok (SBF 1x, GE Healthcare) bez obsahu Ca, Mg (SBF) a s obsahom Ca, Mg (SBF+), chemické zloženie roztokov je uvedené Tab. 7 [GE Healthcare]

Tab. 7: Chemické zloženie použitých SBF roztokov [GE Healthcare]

| Typ roztoku | SBF 1x bez fenolovej červene bez Ca a Mg | SBF 1x bez fenolovej červene s Ca a Mg |
|---|--|--|
| Zložka | koncentrácia [mg · dm ⁻³] | koncentrácia [mg · dm ⁻³] |
| NaCl | 8000 | 8000 |
| KCl | 400 | 400 |
| KH ₂ PO ₄ | 60 | 60 |
| Glukóza | 1000 | 1000 |
| Na ₂ HPO ₄ (anhydrid) | 47,86 | 48 |
| MgSO ₄ (anhydrid) | – | 98 |
| CaCl ₂ (anhydrid) | – | 140 |
| Na ₂ CO ₃ | 350 | 350 |

7.3 Materiál

Na experimenty boli použité tvárnené horčíkové zliatiny AZ31 a AZ61. Prvkové zloženie týchto zliatin je uvedené v Tab. 8, pričom údaje o zložení vychádzajú z analýzy metódou energiovo-disperznej spektroskopie (EDS) pozri kap. 7.5.3 a spektrá v kap. 7.6.1 a 7.6.2.

Tab. 8: Chemické zloženie skúmaných zliatin v hmotnostných percentách

| zliatina | AZ31 | | | AZ61 | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| prvkové zloženie | Al [%] | Zn [%] | Zn [%] | Al [%] | Zn [%] | Zn [%] |
| | 95,6 | 3,1 | 0,9 | 93,0 | 6,1 | 0,8 |

7.4 Príprava vzoriek

Vzorky štvorcového tvaru s rozmermi približne 20×20 mm boli narezané z plechu zliatiny AZ31 hrúbky 10,6 mm a plechu zliatiny AZ61 hrúbky 0,8 mm.

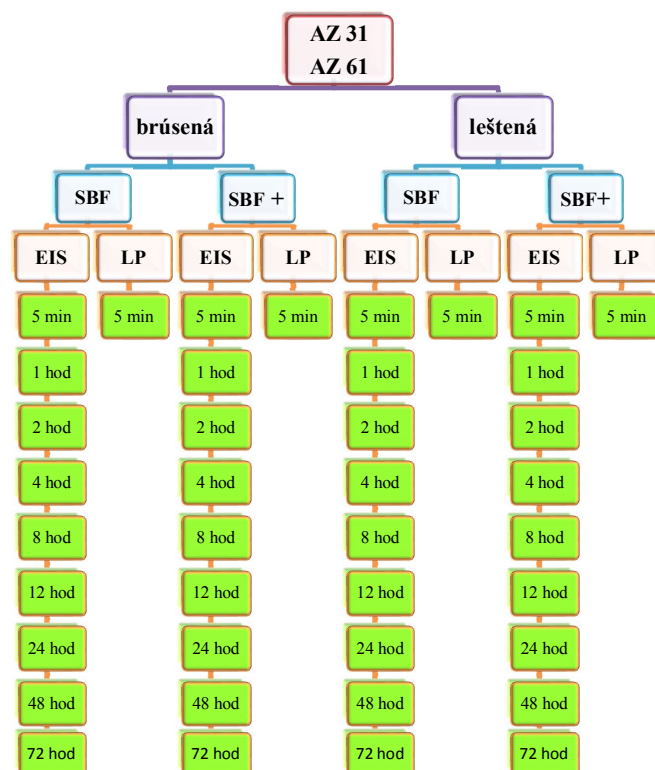
Narezané vzorky boli brúsené na automatickej brúske Tegramin-25 z oboch strán SiC kotúčom zrnitosti 1 200. Strana pre elektrochemické merania bola následne brúsená SiC kotúčom zrnitosti 4 000. Brúsené vzorky boli opláchnuté izopropanolom a odmastnené v acetóne s použitím ultrazvuku v dobe 5 min.

Ďalšia séria vzoriek bola po brúsení na jemnosť 4 000 vyleštená na automatickej brúske Tegramin-25 s použitím lubrikantu, postupne na leštiacich kotúčoch s leštiacou pastou zrnitosti 3 μm , 1 μm a 0,25 μm . Vzorky boli po každom kroku oplachované izopropanolom a pred použitím odmastené v ultrazvukovom kúpeli s acetónom po dobu 5 min.

7.5 Korózne testy a parametre skúšok

Na korózne experimenty boli použité série vzoriek zliatin AZ31 a AZ61 pripravených tvárnením. Každý typ zliatiny okrem toho zahŕňal experimenty s dvomi modifikáciami povrchu a to brúsený na kotúči zrnitosť 4 000 a leštený diamantovou pastou zrnitosti 0,25 μm . Elektrochemické skúšky na pripravených vzorkách boli vykonané v dvoch typoch Hankových SBF roztokov s obsahom Ca, Mg a bez obsahu Ca, Mg.

Merania sa uskutočňovali v mernej cele s trojelektrodovým zapojením pri teplote elektrolytu (SBF roztoky) 37 ± 2 °C a normálnom tlaku. V rámci elektrochemických meraní boli prevedené krátkodobé merania do 5 min expozície v elektrolyte a merania dlhodobé v expozičných dobách: 5 min, 1 hod, 2 hod, 4 hod, 8 hod, 12 hod, 24 hod, 48 hod, 72 hod a 96 hod. Pri krátkych expozičných dobách boli na merania použitá metóda lineárnej polarizácie (LP) a metóda EIS. V dlhodobých experimentoch bola použitá na porovnanie elektrochemického správania metóda EIS. Schéma experimentálneho postupu je znázornená v diagrame na Obr. 25.



Obr. 25: Schéma experimentálneho postupu pre zliatiny AZ31 a AZ61

7.5.1 Potenciodynamické skúšky

Využitá bola technika LP. Meranie prebiehalo v rozsahu $-0,1$ V až $+0,2$ V od potenciálu nezaťaženého obvodu (OCP, open circuit potential). Nastavený krok bol 100 mV do katódovej oblasti a 200 mV do oblasti anódovej. Doba ustáľovania potenciálu po kontakte vzorky z elektrolytom bola 5 min. Výsledky boli vyhodnotené pomocou softwaru EC-Lab® V10.21 fitovaním Tafelovej oblasti polarizačnej krivky. Ostatné parametre potenciodynamických meraní sú uvedené na Obr. 26.

| | | | | | | |
|----------------------------------|---------|------|---|----|---|---|
| Rest for t_R = | 0 | h | 5 | mn | 0 | s |
| Limit $ dE_{we}/dt < dE_R/dt$ = | 0,0 | mV/h | | | | |
| Record every dE_R = | 0 | mV | | | | |
| or dt_R = | 0,100 0 | s | | | | |

| | | |
|------------------------------|---|------------------------|
| Scan E_{we} with dE/dt = | 1,000 | mV/s |
| from E_i = | -0,1 | V vs. Eoc |
| to E_L = | 0,2 | V vs. Eoc |
| Record | <I> | |
| over the last | 25 | % of the step duration |
| average N = | 5 | voltage steps |
| E Range = | -10 V; 10 V | ... |
| | <i>Resolution = 305,18 μV</i> | |
| I Range = | Auto | |
| Bandwidth = | 7 - fast | |

Obr. 26: Parametre prevedených potenciodynamických meraní [EC-Lab®]

7.5.2 EIS

Merania boli prevedené v potenciostatickom režime EIS. Zvolená doba ustáľovania systému bola 5 min. Frekvenčný rozsah merania bol 100 kHz až 10 mHz. Výsledky prezentované Nyquistovými diagramami boli vyhodnotené pomocou softwaru EC-Lab® V10.21. Všetky parametre použité v meraní EIS sú uvedené na Obr. 27.

Mode

☒ Single Sine
 ☐ Multi Sine

Set E_{we} to $E = 0,000\ 0$ V vs. E_{oc}

for $t_E = 0$ h 0 mn $0,000$ s

☐ Record every $dI = 0,000$ mA

or $dt = 0,000$ s

Scan from $f_i = 100,000$ kHz

to $f_f = 10,000$ mHz

with

☒ $N_d = 6$ points per decade
 ☐ $N_T = 51$ points from f_i to f_f

in

☒ Logarithmic spacing
 ☐ Linear spacing

Show frequencies >>

sinus amplitude $V_a = 10,0$ mV ($V_{rms} \sim 7,07$ mV)

wait for $p_w = 0,10$ period before each frequency

average $N_a = 3$ measure(s) per frequency

drift correction ☐

Repeat $n_c = 0$ time(s)

E Range = $-10\ V; 10\ V$

Resolution = $305,18\ \mu V$

I Range = Auto

Bandwidth = 7 - fast

(~ 16mn30s / scan)

Obr. 27: Parametre EIS meraní [EC-Lab®]

7.5.3 Skúmanie povrchu

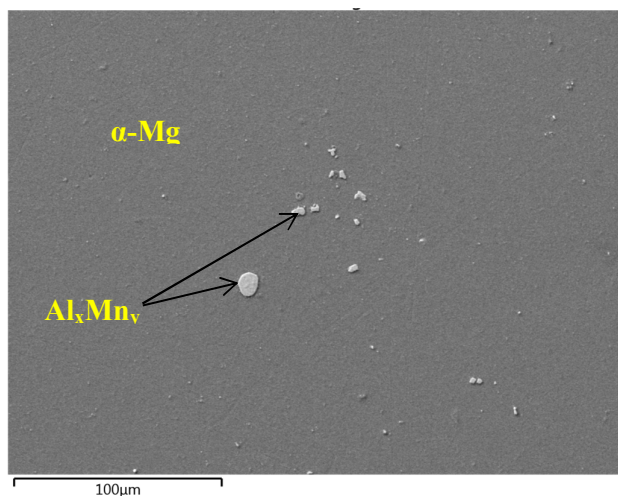
Morfológia povrchu vzoriek pripravených vyššie uvedenými postupmi bola skúmaná pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (SEM, scanning electron microscopy). Zloženie zliatin bolo skúmané v režime mappingu pomocou analyzátoru EDS (energiovo-disperzná spektroskopia) od firmy OXFORD – X-Max 80 mm². Zliatiny boli leptané v roztoku kyseliny pikrovej, kyseliny octovej a vody v etanole. Výsledky boli vyhodnotené prostredníctvom softwaru Oxford AZtec. Parametre analýzy: urýchľujúce napätie 10 kV, pracovná vzdialenosť 12 mm, dead time okolo 40 %.

7.6 Analýza povrchu horčíkových zliatin

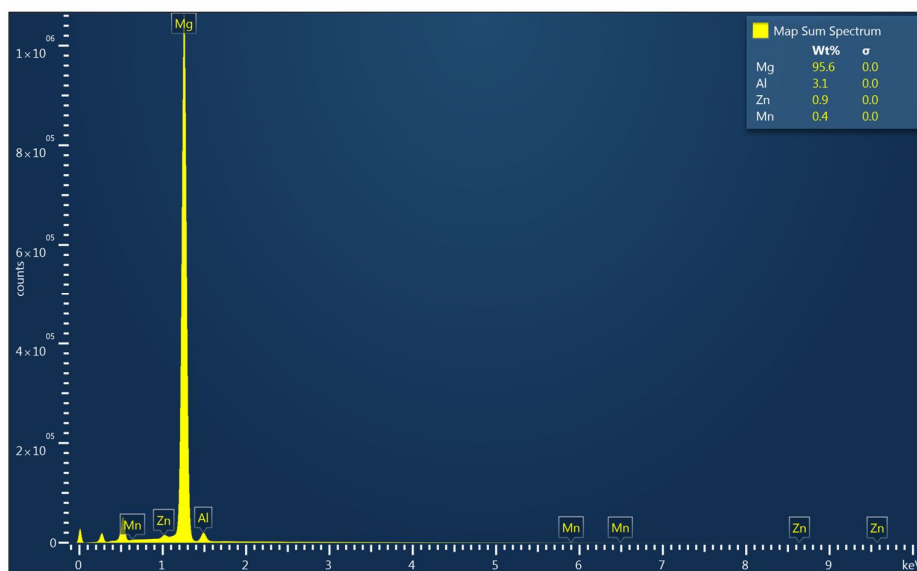
V tejto kapitole sú uvedené predovšetkým výsledky morfológického hodnotenia povrchov pomocou SEM a výsledky analýz prvkového zloženia získaného analýzou EDS.

7.6.1 Povrch horčíkovej zliatiny AZ31

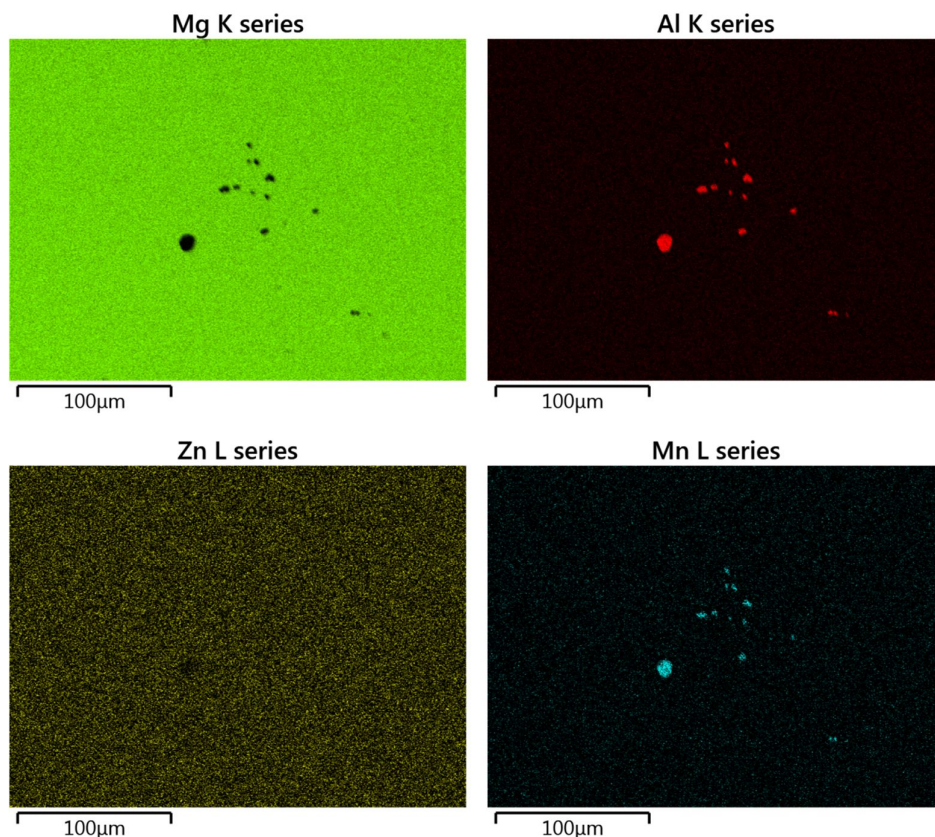
Na Obr. 28 je zobrazený povrch zliatiny AZ31 po leptaní. Zastúpenie intermetalických fáz na povrchu je pri tomto obsahu legúr malé. Priemerné prvkové zloženie stanovené mappingom je vo forme spektra a tabuľky uvedené na Obr. 29 Rozloženie prvkov získané mappingom (Obr. 30) na tomto povrchu ukazuje, že fázy, ktoré sú viditeľné na tomto snímku sú tvorené prevažne Mn a Al (môže ísť o zmes Al_8Mn_5 , $Al_{11}Mn_4$, Al_9Mn_{11} alebo β -Mn(Al) v závislosti na rýchlosti chladenia [66]) nejedná sa teda o fázu $Mg_{17}Al_{12}$. Dominantnou fázou je tuhý roztok α -Mg.



Obr. 28: Fáze Al_xMn_y na povrchu leptanej AZ31, zväčšenie 1000x



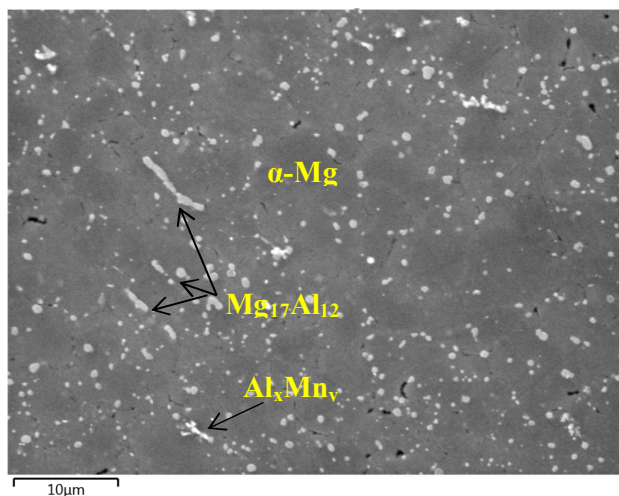
Obr. 29: Priemerné prvkové zloženie skúmanej zliatiny AZ31



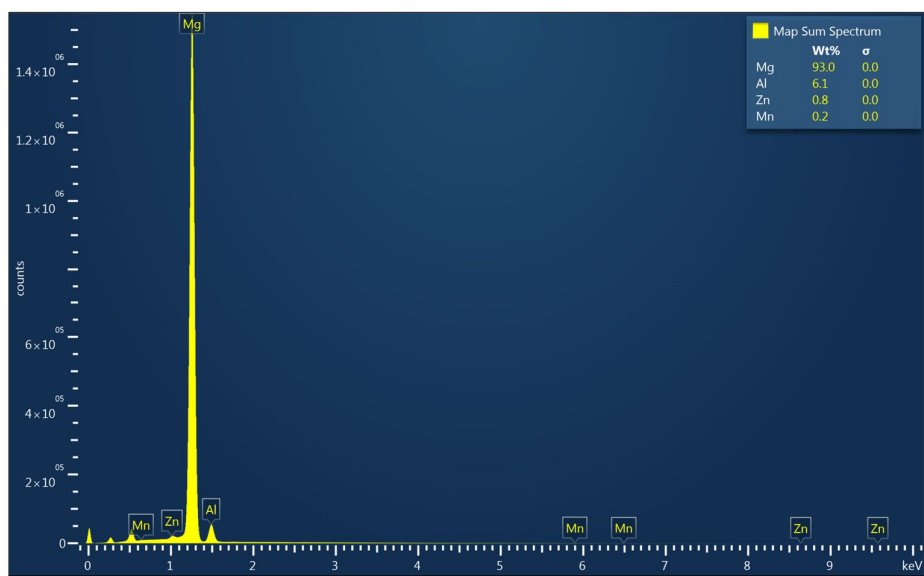
Obr. 30: Rozloženie prvkov Mg, Al, Zn a Mn zo snímku na Obr. 30

7.6.2 Povrch horčíkovej zliatiny AZ61

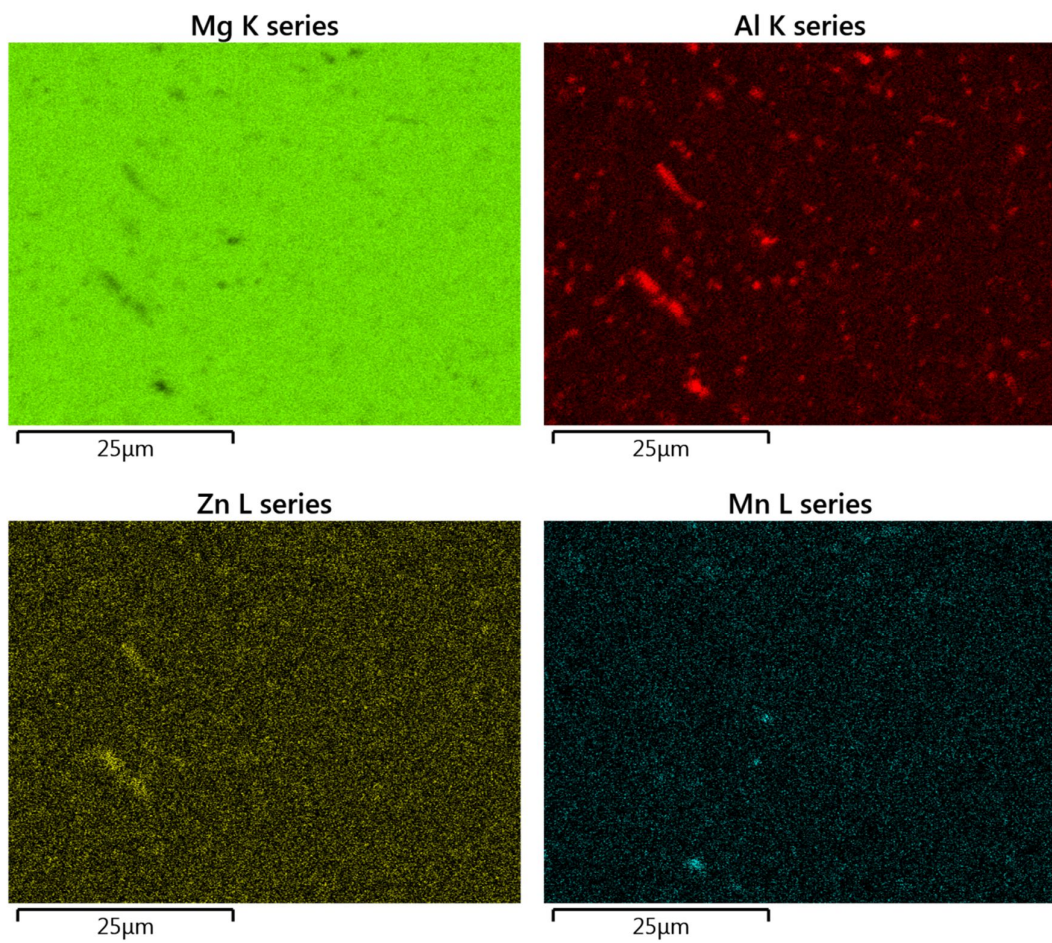
Snímka z povrchu zliatiny AZ61 po leptaní je na Obr. 31. Prvkové zloženie získané analýzou EDS z mappingu v spektre je na Obr. 32. Výsledky mappingu (Obr. 33) naznačujú viacero fáz tvorených Mn a Al a je identifikovateľná aj intermetalická zlúčenina $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ tzv. β -fáza (podľa niektorých zdrojov literatúry označovaná ako γ -fáza [67]). Prevládajúcou fázou je opäť tuhý roztok α -Mg.



Obr. 31: Intermetalické fázy na povrchu zliatiny AZ31, zväčšenie 5000x



Obr. 32: Priemerné prvkové zloženie AZ61

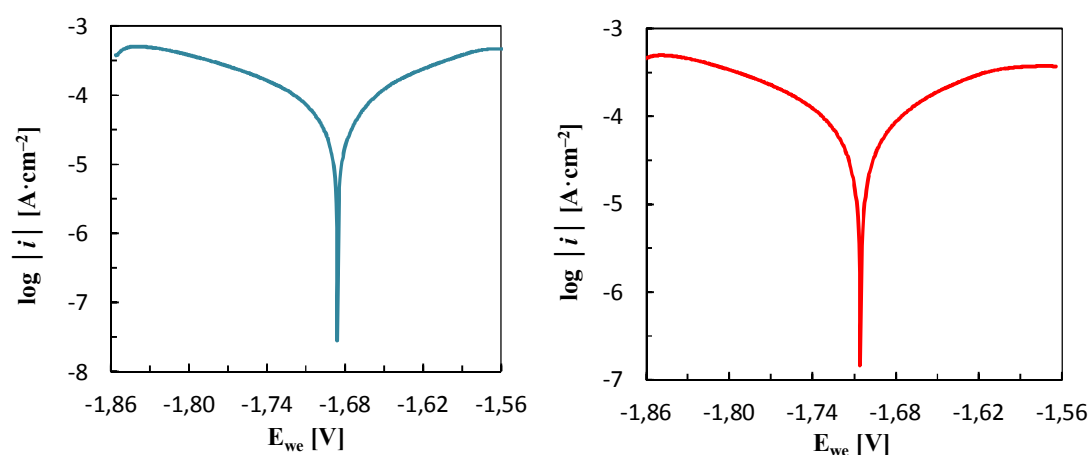


Obr. 33: Rozloženie prvkov Mg, Al, Zn a Mn zo snímku na Obr. 32

7.7 Potenciodynamické skúšky

Porovnávajú sa tu polarizačné krivky dvoch hodnotených zliatin AZ31 a AZ61. Porovnáva sa aj vplyv povrchovej úpravy – vzorky brúsené (kotúč so zrnitosťou 4000) a vzorky leštené (diamantová pasta so zrnitosťou 0,25 μm). Ďalším významným a sledovaným vplyvom je tu korózne médium SBF s obsahom Ca a Mg (SBF+) a bez obsahu týchto prvkov. Pod krivkami je uvedená tabuľka so štatisticky vyhodnotenými výsledkami potenciálu nezaťaženého obvodu (E_{OCP}) korózneho potenciálu (E_{kor}), korózneho prúdu (i_{kor}), smernice anódovej oblasti krivky β_a smernice katódovej oblasti β_k , koróznej rýchlosti¹ (v_{kor}) a empirického koeficientu (konštanta Sterna-Gearyho z rovnice 4.2) B . Chyby uvedené v tabuľkách odpovedajú 2 sigma.

7.7.1 SBF bez Ca a Mg, brúsené vzorky



Obr. 34: Polarizačné diagramy zliatiny AZ31 (modrá) a AZ61 (červená) v brúsenom stave

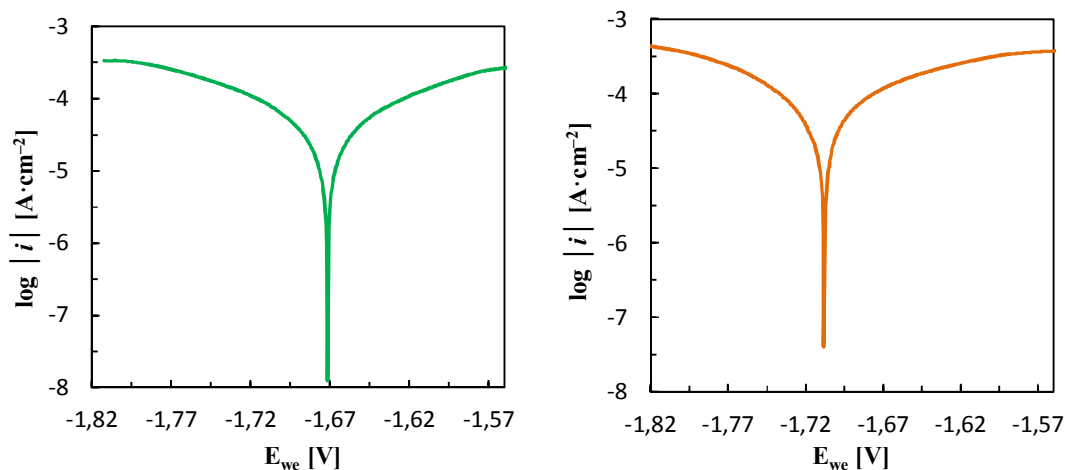
Výsledky naznačujú koróznú reakciu pri kladnejšom potenciály u zliatiny AZ31 oproti AZ61, hodnota korózneho prúdovej hustoty je vyššia v prípade AZ61.

Tab. 9: Korózne charakteristiky brúsených zliatin získané fitovaním Tafelovej oblasti

| Typ zliatiny | E_{OCP} [V] | E_{kor} [V] | i_{kor} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] | β_a [mV] | β_k [mV] | B [mV] | v_{kor} [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$] |
|--------------|----------------------|----------------------|---|----------------|----------------|----------|--|
| AZ31 | $-1,70 \pm 0,04$ | $-1,68 \pm 0,01$ | 57 ± 18 | 123 ± 38 | 140 ± 21 | 28,4 | $1,3 \pm 0,4$ |
| AZ61 | $-1,76 \pm 0,01$ | $-1,71 \pm 0,01$ | 65 ± 8 | 123 ± 10 | 130 ± 11 | 27,4 | $1,5 \pm 0,1$ |

¹ Korózna rýchlosť je vypočítaná softwarom z ostatných charakteristík a známych veličín podľa Faradayovho zákona elektrolýzy.

7.7.2 SBF bez Ca a Mg, leštené vzorky



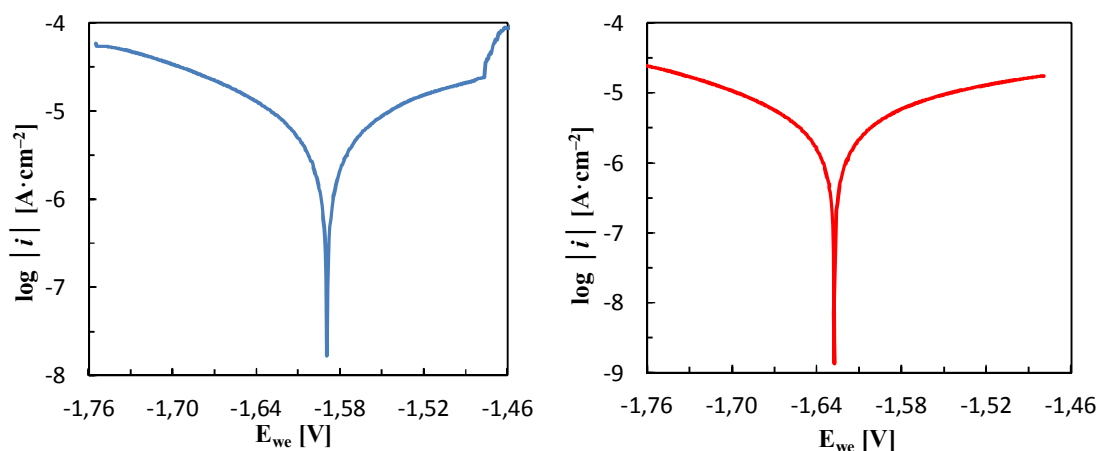
Obr. 35: Polarizačné diagramy zliatiny AZ31 (zelená) a AZ61 (oranžová) v leštenom stave

Korózný potenciál AZ31 je oproti AZ61 mierne kladnejší aj pri tejto povrchovej úprave. Korózný prúd aj korózná rýchlosť sú vyššie u zliatiny AZ61.

Tab. 10: Korózne charakteristiky leštených zliatin získané fitovaním Tafelovej oblasti

| Typ zliatiny | E_{OCP} [V] | E_{kor} [V] | i_{kor} [$\mu A \cdot cm^{-2}$] | β_a [mV] | β_k [mV] | B [mV] | v_{kor} [$mm \cdot rok^{-1}$] |
|--------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|--------|-----------------------------------|
| AZ31 | $-1,67 \pm 0,03$ | $-1,65 \pm 0,03$ | 45 ± 6 | 110 ± 5 | 118 ± 7 | 24,8 | $1,0 \pm 0,1$ |
| AZ61 | $-1,70 \pm 0,04$ | $-1,71 \pm 0,01$ | 63 ± 13 | 132 ± 8 | 130 ± 11 | 27,4 | $1,5 \pm 0,1$ |

7.7.3 SBF s Ca a Mg, brúsené vzorky



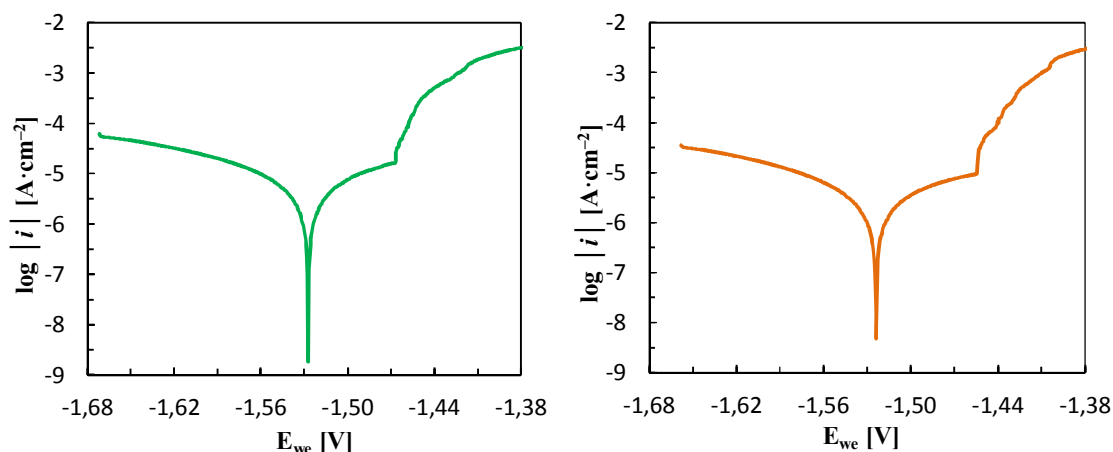
Obr. 36: Polarizačné diagramy zliatiny AZ31 (modrá) a AZ61 (červená) v brúsenom stave

Hodnota korózneho potenciálu AZ31 je opäť vyššia ako pre AZ61. Hodnota korózneho prúdového hustoty a korózneho rýchlosti sú naopak vyššie u AZ61. V prípade AZ31 je v anódovej oblasti pozorovateľná skoková zmena prúdovej hustoty pri určitom potenciáli. Tejto situácií zodpovedá iniciácia bodovej korózie (pitting) pri potenciáli E_{pit} [68]. Bodovú koróziu bolo možné na povrchu vzoriek zaznamenať aj vizuálne.

Tab. 11: Korózne charakteristiky brúsených zliatin získané fitovaním Tafelovej oblasti

| Typ zliatiny | E_{OCP} [V] | E_{kor} [V] | i_{kor} [$\mu A \cdot cm^{-2}$] | β_a [mV] | β_k [mV] | B [mV] | v_{kor} [mm·rok ⁻¹] |
|--------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|--------|-----------------------------------|
| AZ31 | $-1,63 \pm 0,04$ | $-1,58 \pm 0,02$ | $5,0 \pm 0,7$ | 149 ± 37 | 133 ± 18 | 30,5 | $0,11 \pm 0,03$ |
| AZ61 | $-1,67 \pm 0,01$ | $-1,64 \pm 0,01$ | $2,8 \pm 2,1$ | 160 ± 20 | 122 ± 12 | 30,1 | $0,06 \pm 0,05$ |

7.7.4 SBF s Ca a Mg, leštené vzorky



Obr. 37: Polarizačné diagramy zliatiny AZ31 (zelená) a AZ61 (oranžová) v leštenom stave

V tomto prípade je na obidvoch krivkách na Obr. 37 viditeľná skoková zmena prúdovej hustoty. Indikuje to výskyt bodovej korózie ku ktorému dochádza v leštenom stave na zliatine AZ31 aj AZ61 v roztoku SBF+. Získané výsledky ukazujú kladnejší korózný potenciál pri zliatine AZ61, korózna prúdová hustota aj korózna rýchlosť je nižšia v prípade zliatiny AZ31.

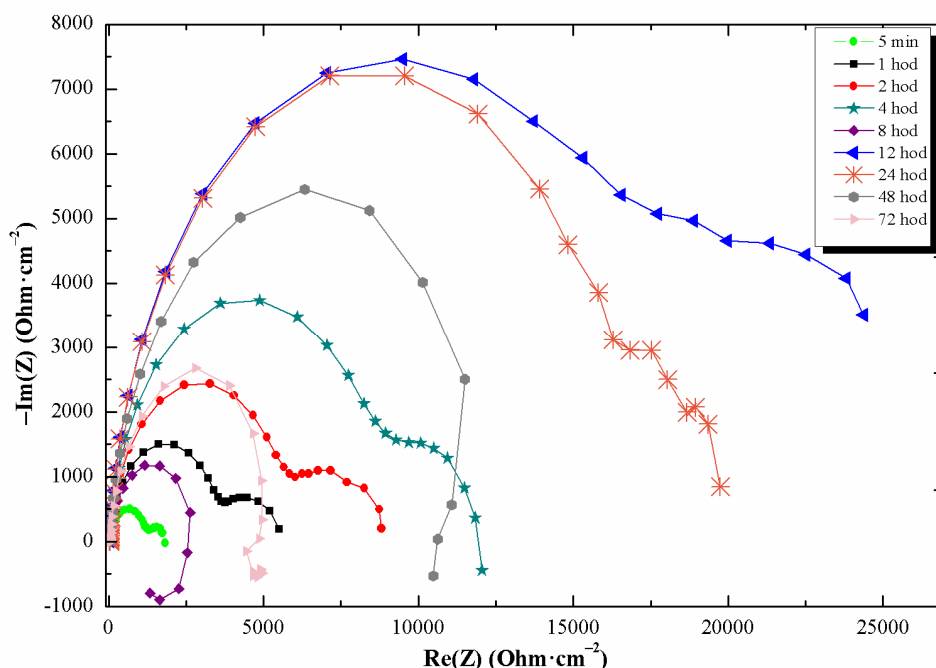
Tab. 12: Korózne charakteristiky leštených zliatin získané fitovaním Tafelovej oblasti

| Typ zliatiny | E_{OCP} [V] | E_{kor} [V] | i_{kor} [$\mu A \cdot cm^{-2}$] | β_a [mV] | β_k [mV] | B [mV] | v_{kor} [mm·rok ⁻¹] |
|--------------|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|--------|-----------------------------------|
| AZ31 | $-1,58 \pm 0,01$ | $-1,53 \pm 0,01$ | $4,4 \pm 2,0$ | 103 ± 13 | 117 ± 17 | 30,3 | $0,10 \pm 0,06$ |
| AZ61 | $-1,53 \pm 0,01$ | $-1,52 \pm 0,04$ | $5,9 \pm 2,0$ | 135 ± 12 | 112 ± 15 | 26,5 | $0,13 \pm 0,04$ |

7.8 EIS skúšky

Porovnaním výsledkov z lineárnej polarizácie bolo vyhodnotené korózne prostredie ako agresívnejšie oproti SBF+. Preto bola pozornosť dlhodobých meraní EIS sústredená na roztok SBF. Sledované faktory, spôsobujúce rozdiely v koróznom správaní sú typ zliatiny (AZ31 a AZ61) a povrchová úprava (brúsenie a leštenie).

7.8.1 EIS v SBF bez Ca a Mg, leštená vzorka AZ61



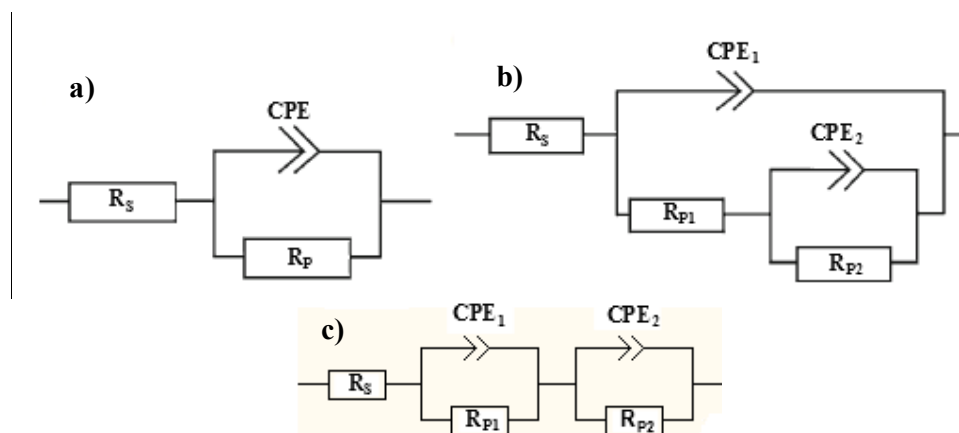
Obr. 38: Nyquistove diagramy dlhodobej expozičnej skúšky EIS v SBF, AZ61 leštený povrch

Výsledky ukazujú dynamický vývoj korózneho systému. Pozorovateľných je tu niekoľko dejov: rast vrstvy korózných produktov, praskanie (porušovanie) korózne vrstvy, odlupovanie korózne vrstvy. Ďalšie potenciálne identifikovateľné procesy môžu byť rozpúšťanie základného materiálu a pitting. Súhrnne sú výsledky zobrazené v Tab. 13. Veličina R_p je charakteristikou korózne odolnosti. Hodnoty R_p a ďalších charakteristík boli získané softwarovou analýzou v programe EC-Lab V10.12, aplikáciou vhodného ekvivalentného obvodu na získané dáta. Obvod znázornený na Obr. 39 a), popisuje proces na rozhraní elektrolyt-vzorka, prvok R_s v tomto obvode je ekvivalentom vlastného elektrického odporu roztoku elektrolytu (S , solution), CPE (constant phase element) je kapacitný prvok súvisiaci s tvorbou elektrickej dvojvrstvy (ďalej len dvojvrstva). Dvojvrstva je príčinou polarizácie elektródy a vzniku polarizačného odporu. V Nyquistovom diagrame sa takýto obvod prejaví jedinou kapacitnou krivkou. Obvod je aplikovateľný na jednoduchý prípad vzniku dvojvrstvy na rozhraní alebo na povrch kovu so stabilnou ochrannou vrstvou. Obvod bol aplikovaný na výsledky po 72 hod expozičie. Ekvivalentný obvod zobrazený na Obr. 39 b) bol aplikovaný na expozičné časy 8 hod, a 24 a 48 hod. Ide o komplikovanejší obvod, R_s je opäť odpor elektrolytu, vyskytujú sa tu dva kapacitné prvky CPE pre dve plochy, na ktorých vzniká dvojvrstva. Je to rozhranie elektrolyt-vrstva korózných produktov (index 1) a rozhranie elektrolyt-vzorka (index 2). K týmto rozhraniám sa vzťahujú aj polarizačné odpory

R_{P1} a R_{P2} . Podobná situácia platí aj pre prvky (sú zapojené v sérii) R_{P1} a R_{P2} , sú to polarizačné odpory dvojvrstvy na rozhraní elektrolyt-vzorka resp. elektrolyt-vrstva korózných produktov (ďalej len korózna vrstva). Prejavom sú dva kapacitné obvody v oblasti vysokých-stredných a nízkych frekvencií. Posledným ekvivalentným obvodom aplikovaným na výsledky z expozície do 4 hod vrátane a v dobe 12 hod, obvod je zobrazený na Obr. 39 c), popisuje situáciu s výskytom Helmholtzovej vrstvy (index 1) a koróznej vrstvy (index 2). Výsledná hodnota R_p je súčtom hodnôt R_{P1} a R_{P2} . Výsledkom sú dva kapacitné obvody v oblasti vysokých-stredných a nízkych frekvencií [69]. Impedančné charakteristiky ekvivalentných obvodov sú uvedené v rovniciach (7.1), (7.2) a (7.3).

Tab. 13: Elektrochemické charakteristiky korózneho systému v čase, AZ61 leštený povrch

| Čas [hod] | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_{P1} [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_{P2} [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | CPE_1 [$\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$] | CPE_2 [$\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$] | n_1 | n_2 |
|--------------|--|---|---|--|--|--|-------|-------|
| 0 | 38 | 554 | 1184 | 1738 | 1231,0 | 10,6 | 0,92 | 0,91 |
| 1 | 39 | 1647 | 3555 | 5202 | 993,5 | 8,7 | 1,00 | 0,92 |
| 2 | 39 | 5342 | 3352 | 8694 | 7,9 | 600,0 | 0,93 | 0,75 |
| 4 | 39 | 8099 | 3685 | 11784 | 7,6 | 421,1 | 0,93 | 0,82 |
| 8 | 39 | 2420 | 90 | 2510 | 7,2 | 0,1 | 0,95 | 0,94 |
| 12 | 39 | 14658 | 11329 | 25987 | 8,0 | 134,8 | 0,94 | 0,81 |
| 24 | 39 | 17303 | 34 | 17337 | 8,4 | 0,2 | 0,92 | 0,30 |
| 48 | 39 | 12025 | 21 | 12046 | 9,4 | – | 0,92 | 0,65 |
| 72 | 40 | 5071 | – | – | 6,7 | – | 0,94 | – |



Obr. 39: Ekvivalentné obvody aplikované na vyhodnotenie dát v Nyquistových diagramoch

Impedančná charakteristika ekvivalentného obvodu na Obr. 39 a) má tvar:

$$Z(f) = R_s + \frac{R_p}{R_p \cdot Q \cdot (i \cdot \omega)^{n_1} + 1} \quad (7.1)$$

kde Z je komplexná impedancia R_s je odpor roztoku, R_p je polarizačný odpor, Q je kapacitný prvok CPE, ω je uhlová frekvencia striedavého napätia a n_1 je frakčný koeficient.

Ekvivalentný obvod na Obr. 39 b) má impedančnú charakteristiku vyjadrenú rovnicou:

$$Z(f) = R_s + \frac{R_{p1} + \frac{R_{p2}}{R_{p2} \cdot Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2} + 1}}{\frac{R_{p1}}{Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1}} + \frac{R_{p2}}{R_{p2} \cdot Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2} + 1} \cdot \left(\frac{1}{Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1}} \right) + 1} \quad (7.2)$$

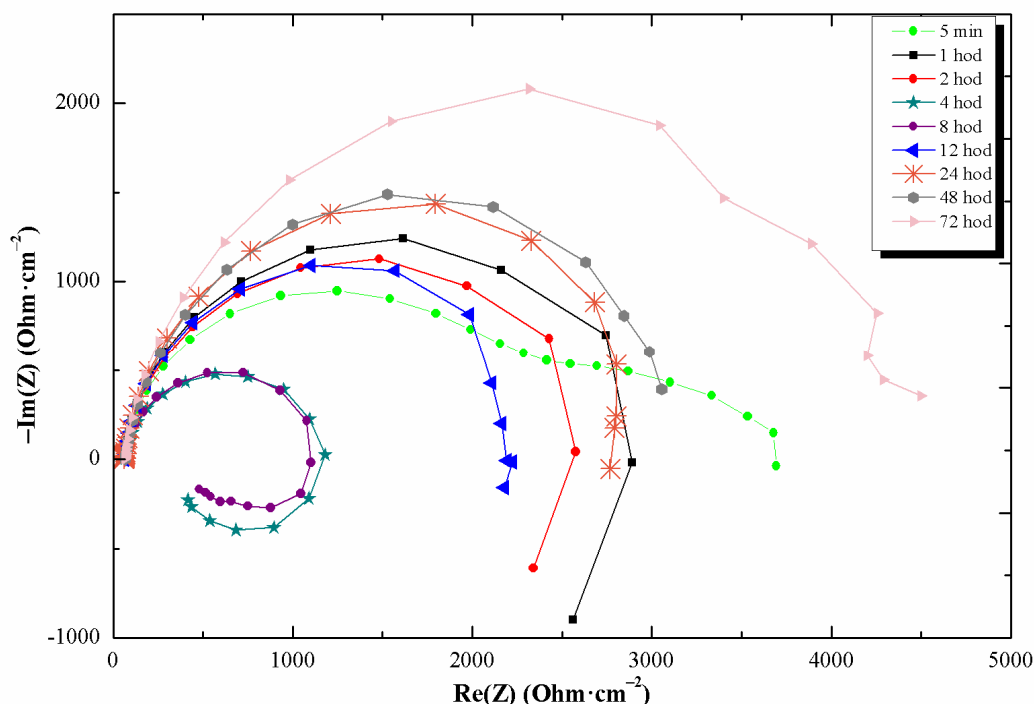
kde Z je komplexná impedancia R_s je odpor roztoku, R_{p1} je polarizačný odpor rozhrania elektrolyt-elektroda, R_{p2} je polarizačný odpor koróznej vrstvy, Q_1 resp. Q_2 amplitúda kapacitancie kapacitného prvku CPE_1 resp. CPE_2 v paralelnom zapojení, ω je uhlová frekvencia striedavého napätia a n_1 a n_2 sú frakčné koeficient týkajúce sa kapacitnej dvojvrstvy na rozhraní elektrolyt-elektroda resp. elektrolyt-korózna prvok CPE_1 resp. CPE_2 .

Impedančná charakteristika ekvivalentného obvodu na Obr. 39 c) má tvar:

$$Z(f) = R_s + \frac{R_{p1}}{R_{p1} \cdot Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1} + 1} + \frac{R_{p2}}{R_{p2} \cdot Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2} + 1} \quad (7.3)$$

kde Z je komplexná impedancia R_s je odpor roztoku, R_{p1} je polarizačný odpor rozhrania elektrolyt-elektroda, R_{p2} je polarizačný odpor koróznej vrstvy, Q_1 resp. Q_2 amplitúda kapacitancie kapacitného prvku CPE_1 resp. CPE_2 v sériovom zapojení, ω je uhlová frekvencia striedavého napätia a n_1 a n_2 sú frakčné koeficient týkajúce sa kapacitnej dvojvrstvy na rozhraní elektrolyt-elektroda resp. elektrolyt-korózna prvok CPE_1 resp. CPE_2 .

7.8.2 EIS v SBF bez Ca a Mg, brúsená vzorka AZ61



Obr. 40: Nyquistove diagramy dlhodobej expozičnej skúšky EIS v SBF, AZ61 brúsený povrch

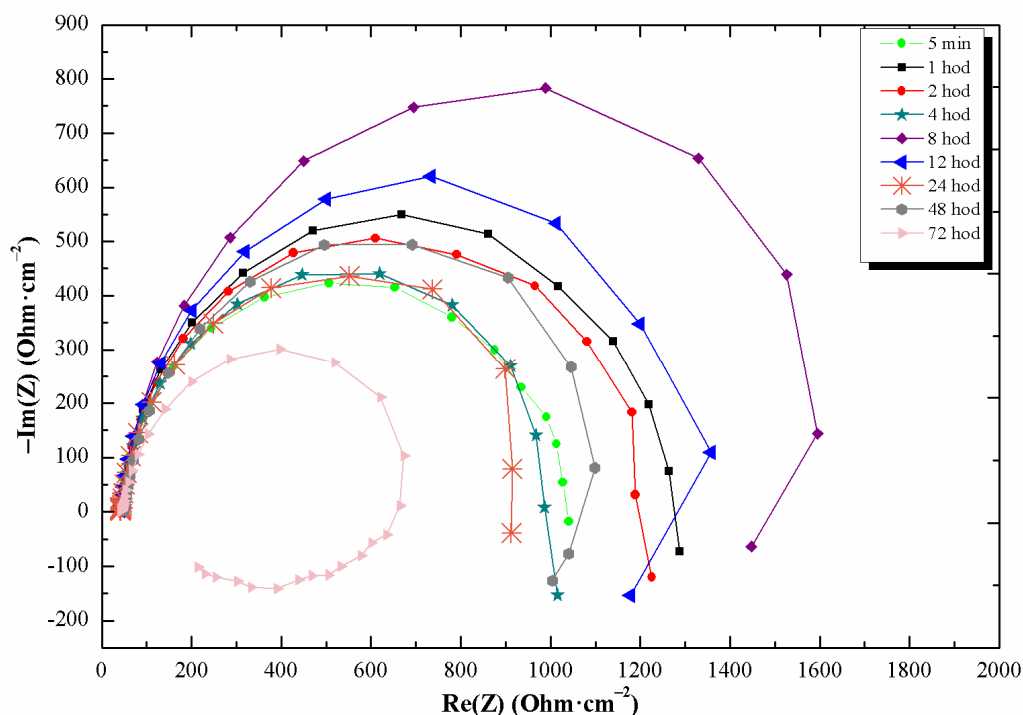
Po 5 min merania sú vo výsledkoch viditeľné dve kapacitné krivky. Ekvivalentný obvod použitý na analýzu týchto výsledkov je na Obr. 39 c). V dobe 1-2 hod sa prejavili defekty na vzniknutej koróznej vrstve a bol využitý ekvivalentný obvod na Obr. 39 b). V ďalších expozičných dobách bola vrstva homogénnejšia a v sledovaných časoch nedošlo k výraznej

zmene správania. Na ostatné expozičné časy bol na analýzu použitý ekvivalentný obvod Obr. 39 a). Pri niektorých krivkách (4 hod a 8 hod), kde je v dolnej časti krivky zrejmy spätný ohyb, by bolo možné uvažovať aj o indukčných obvodoch, vysvetlenie a význam pozri kap. 8.1. Korózne charakteristiky sú zhrnuté v Tab. 14.

Tab. 14: Elektrochemické charakteristiky korózneho systému v čase, AZ61 brúsený povrch

| Čas[ho d] | R_S [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_{P1} [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_{P2} [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_P [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | CPE_1 [$\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$] | CPE_2 [$\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$] | n_1 | n_2 |
|--------------|--|---|---|--|--|--|-------|-------|
| 0 | 61 | 1425 | 2084 | 3509 | 413,2 | 11,2 | 0,87 | 0,92 |
| 1 | 64 | 2689 | 3555 | 6244 | 6,8 | 4,7 | 1,00 | 0,92 |
| 2 | 65 | 1802 | 645 | 2447 | 8,4 | 2,7 | 0,97 | 0,54 |
| 4 | 67 | 1034 | – | – | 11,4 | – | 0,94 | – |
| 8 | 66 | 1041 | – | – | 17,2 | – | 0,96 | – |
| 12 | 63 | 2198 | – | – | 16,0 | – | 0,96 | – |
| 24 | 62 | 2921 | – | – | 14,9 | – | 0,95 | – |
| 48 | 67 | 3175 | – | – | 13,1 | – | 0,93 | – |
| 72 | 62 | 4447 | – | – | 12,8 | – | 0,92 | – |

7.8.3 EIS v SBF bez Ca a Mg, leštená vzorka AZ31



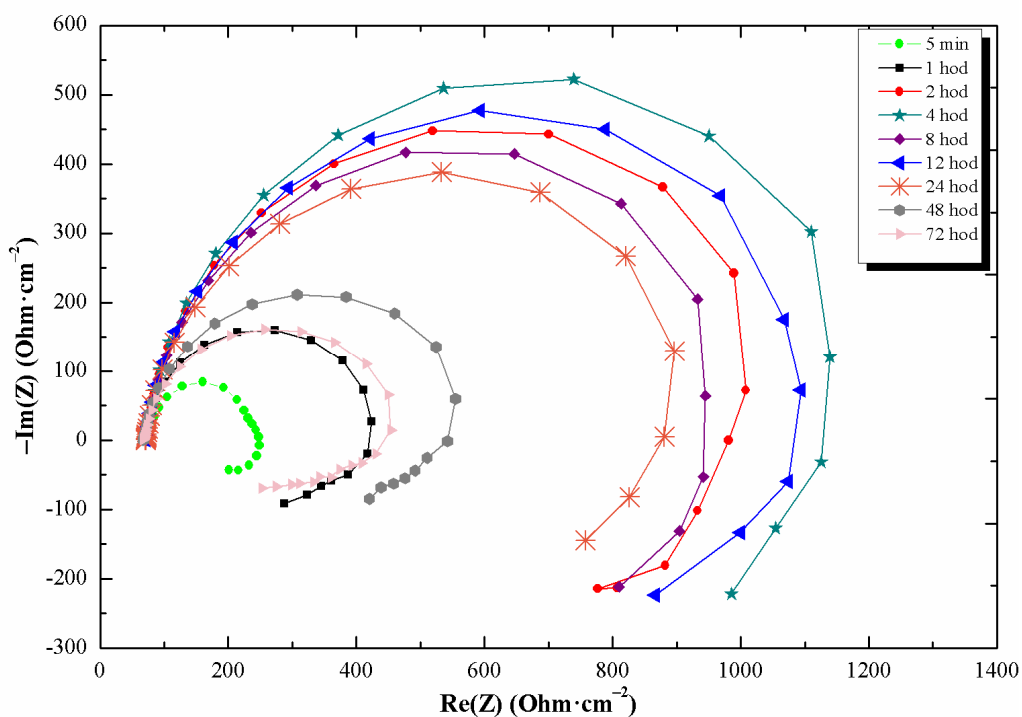
Obr. 41: Nyquistove diagramy dlhodobej expozičnej skúšky EIS v SBF, AZ31 leštený povrch

Charakter korózneho správania z pohľadu voľby ekvivalentného obvodu bol v čase nemenný. Bol zvolený ekvivalentný obvod podľa schémy na Obr. 39 a). Zrejma je však prítomnosť ďalšieho indukčného obvodu, vysvetlenie sa nachádza v kap. 8.1. Výsledné korózne charakteristiky sú uvedené v Tab. 15.

Tab. 15: Elektrochemické charakteristiky korózneho systému v čase, AZ31 leštený povrch

| Čas [hod] | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | CPE_1 [$\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$] | n_1 |
|--------------|--|--|--|-------|
| 0 | 40 | 989 | 9,8 | 0,93 |
| 1 | 41 | 1231 | 10,1 | 0,93 |
| 2 | 41 | 1168 | 11,6 | 0,92 |
| 4 | 42 | 959 | 14,5 | 0,94 |
| 8 | 42 | 1590 | 19,5 | 0,93 |
| 12 | 41 | 1298 | 25,2 | 0,95 |
| 24 | 42 | 902 | 33,4 | 0,95 |
| 48 | 49 | 1096 | 41,8 | 0,93 |
| 72 | 43 | 667 | 40,7 | 0,90 |

7.8.4 EIS v SBF bez Ca a Mg, brúsená vzorka AZ31



Obr. 42: Nyquistove diagramy dlhodobej expozičnej skúšky EIS v SBF, AZ31 brúsený povrch

Výsledky nevykazujú zásadnú zmenu charakteru elektrochemického správania (podľa ekvivalentného obvodu) korózneho systému v čase. Na všetky výsledky bol aplikovaný ekvivalentný obvod na Obr. 39 a). Na výsledky pri viacerých krivkách môžu byť zrejme aplikované aj indukčné obvody, vysvetlenie pozri kap. 8.1. Súhrn korózných charakteristík je uvedený v Tab. 16.

Tab. 16: Elektrochemické charakteristiky korózneho systému v čase, AZ31 brúsený povrch

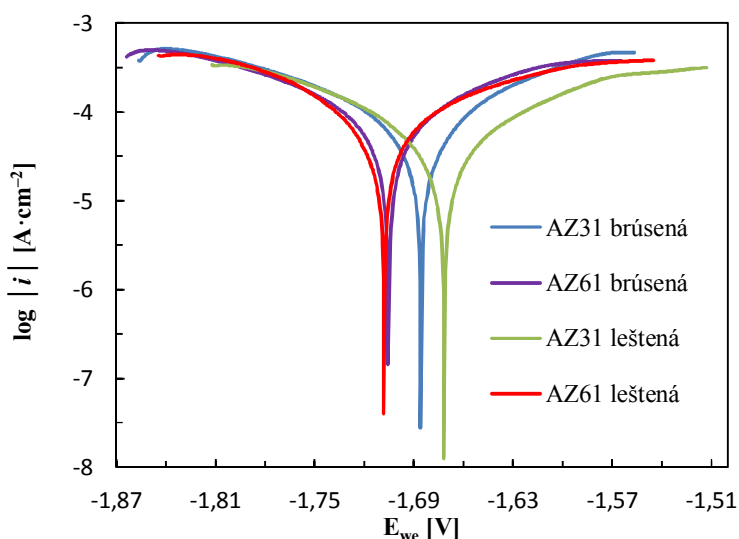
| Čas [hod] | R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | R_{p1} [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$] | CPE_1 [$\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$] | n_1 |
|--------------|--|---|--|-------|
| 0 | 71 | 173 | 10,3 | 0,95 |
| 1 | 71 | 355 | 27,0 | 0,95 |
| 2 | 73 | 645 | 26,7 | 0,95 |
| 4 | 74 | 1041 | 11,4 | 0,94 |
| 8 | 73 | 886 | 28,3 | 0,95 |
| 12 | 72 | 1043 | 34,6 | 0,96 |
| 24 | 72 | 839 | 37,8 | 0,95 |
| 48 | 68 | 504 | 41,1 | 0,91 |
| 72 | 69 | 393 | 38,1 | 0,90 |

8 DISKUSIA

8.1 Rozbor výsledkov

Základnou metódou skúmania povrchu horčíkových zliatin bola potenciodynamická skúška lineárnou polarizáciou (LP). Cieľom metódy bolo získať kvantitatívne informácie o priebehu korózných procesov v počiatočnom štádiu korózie pre dva typy zliatin (AZ31 a AZ61), dve povrchové úpravy (brúsený a leštený povrch) a dve korózne prostredia (SBF a SBF+). Štatistické odchýlky uvedené v Tab. 17 a Tab. 18, zodpovedajú intervalu 2σ .

Porovnaním výsledkov zliatin meraných v roztoku SBF (Tab. 17) je možné konštatovať, že pre zliatinu AZ61 nie je povrchová úprava (drsnosť povrchu) rozhodujúcim faktorom. Významný vplyv povrchovej úpravy sa však ukázal pri využití metódy EIS ako to bude diskutované ďalej. Namerané hodnoty korózneho potenciálu (E_{kor}), koróznej prúdovej hustoty (i_{kor}) a koróznej rýchlosti (v_{kor}) pre zliatinu AZ61 sa v rámci štatistickej odchýlky zhodujú. Výsledky pre zliatinu AZ31 naznačujú vplyv povrchovej úpravy na hodnoty E_{kor} , i_{kor} a v_{kor} . Vzhľadom k štatistickým odchýlkam (Tab. 17) nie je u zliatin AZ31 možné jednoznačne konštatovať, že vplyv povrchovej úpravy na hodnoty E_{kor} , i_{kor} a v_{kor} je štatisticky významný. Na Obr. 43 však možno pozorovať trend, ktorý by mohol naznačovať, že leštená zliatina AZ31 má lepšiu koróznou odolnosť, ako brúsená (kladnejší E_{kor} a nižší i_{kor} , z toho vyplývajúcu nižšiu v_{kor}). Z pohľadu vzájomného porovnania zliatin AZ31 a AZ61 je všeobecne možné tvrdiť, že pri krátkodobých testoch vykazuje zliatina AZ31 lepšie korózne vlastnosti, ako zliatina AZ61. Príčinou je pravdepodobne spôsobené homogénnejším povrchom zliatin AZ31, nižší obsah intermetalických fáz, čo sa prejaví menším počtom korózných mikročlánkov oproti AZ61.

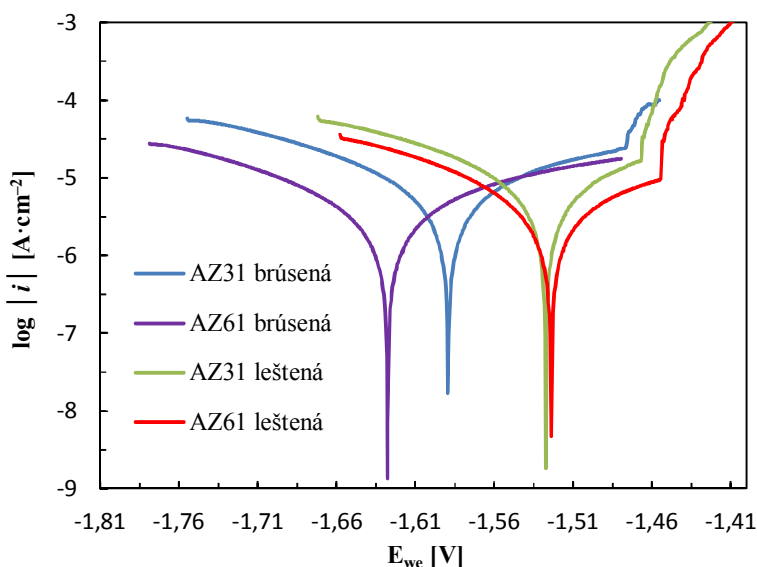


Obr. 43: Polarizačné krivky experimentálnych vzoriek v roztoku SBF

Tab. 17: Porovnanie korózných parametrov vzoriek v roztoku SBF

| Typ zliatiny | E_{kor} [V] | i_{kor} [$\mu A \cdot cm^{-2}$] | v_{kor} [mm·rok ⁻¹] |
|----------------|------------------|--|--------------------------------------|
| AZ31 - brúsená | $-1,68 \pm 0,01$ | 57 ± 18 | $1,3 \pm 0,4$ |
| AZ31 - leštená | $-1,65 \pm 0,03$ | 45 ± 6 | $1,0 \pm 0,1$ |
| AZ61 - brúsená | $-1,71 \pm 0,01$ | 65 ± 8 | $1,5 \pm 0,1$ |
| AZ61 - leštená | $-1,71 \pm 0,01$ | 63 ± 13 | $1,5 \pm 0,1$ |

Porovnaním roztoku SBF a SBF+ možno konštatovať, že došlo k významným zmenám hodnôt E_{kor} , i_{kor} a v_{kor} (Tab. 18). V roztoku SBF+ došlo k významnému zlepšeniu korózných charakteristík (rádová zmena i_{kor} a v_{kor}). Vo väčšine prípadov merania vzoriek pomocou LP, v roztoku SBF+ bol zaznamenaný vznik bodovej korózie (tzv. pitting). Tento fenomén je z hľadiska korózie nebezpečnejší ako rovnomerná korózia. Ďalej možno podľa výsledkov na Obr. 44 konštatovať rozdiel v korózných potenciáloch medzi brúsenými a leštenými zliatinami. Avšak na výsledných hodnotách i_{kor} a v_{kor} sa táto povrchová úprava, v rámci štatistickej odchýlky, významne neprejavila. Prítomnosť Mg^{2+} a Ca^{2+} v roztoku pravdepodobne minimalizuje vplyv rozdielov vo fázovom zložení a štruktúre týchto zliatin, ktoré boli použité v predchádzajúcom odseku na vysvetlenie rozdielov v koróznej odolnosti.



Obr. 44: Polarizačné krivky experimentálnych vzoriek v roztoku SBF+

Tab. 18: Porovnanie korózných parametrov vzoriek v roztoku SBF+

| Typ zliatiny | E_{kor} [V] | i_{kor} [$\mu A \cdot cm^{-2}$] | v_{kor} [mm·rok ⁻¹] |
|----------------|------------------|--|--------------------------------------|
| AZ31 - brúsená | $-1,58 \pm 0,02$ | $5,0 \pm 0,7$ | $0,11 \pm 0,03$ |
| AZ31 - leštená | $-1,53 \pm 0,01$ | $4,4 \pm 2,0$ | $0,10 \pm 0,06$ |
| AZ61 - brúsená | $-1,64 \pm 0,01$ | $2,8 \pm 2,1$ | $0,06 \pm 0,05$ |
| AZ61 - leštená | $-1,52 \pm 0,01$ | $5,9 \pm 2,0$ | $0,13 \pm 0,04$ |

Komplexnejšie a časovo závislé korózne správanie bolo na vzorkách skúmané metódou EIS. Opäť bolo sledované korózne správanie tvárnených zliatin AZ31 a AZ61, vplyv povrchovej úpravy (brúsenie a leštenie). Pre tieto dlhodobšie testy bolo vybrané korózne agresívnejšie prostredie SBF roztoku.

Zo všetkých systémov bolo v časovej rade najdynamickejšie korózne správanie pozorované na leštenom povrchu AZ61. Korózna vrstva súvisle rástla na povrchu prvých 4 hod, pričom kontinuálne rástla aj hodnota celkového polarizačného odporu R_p . Maximálna hodnota $R_p = 11\,784\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, bola dosiahnutá po 4 hod. Takto vysoká hodnota je netypická pre tento typ materiálu [63]. Súvisí zrejme s povrchovou úpravou, tzn. leštením. Po leštení mohlo dôjsť k výraznej aktivácii povrchu a vytvoreniu veľmi stabilnej koróznej, pravdepodobne oxidovej vrstvy. Vplyv mohol mať aj výrazne menej členitý reliéf, ktorý zabránil vytvoreniu potenciálových rozdielov na povrchu a tým vzniku koróznych mikročlánkov. V dobe medzi 4-8 hod sa zmenil charakter ekvivalentného obvodu (pozri kap. 7.8.1), čo vypovedá o vzniku trhlín a pórov na koróznej vrstve. Tato degradácia vrstvy spôsobila pokles hodnoty R_p až na $2\,510\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$. V dobe medzi 8-12 hod však opäť nastal rast polarizačného odporu a to až na hodnotu $25\,987\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, čo predstavuje takmer 15-násobok počiatočnej hodnoty ($1\,738\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$). Od 12 hod je zjavný proces degradácie vrstvy, mení sa charakter ekvivalentného obvodu (24 a 48 hod) a klesá polarizačný odpor. Proces vykazuje pozoruhodnú dynamiku rastu a porušovania koróznej vrstvy. Homogenita koróznej vrstvy vyjadrená frakčným koeficientom n_2 je premenlivá, čo je ďalším potvrdením prebiehajúcich zmien v koróznom správaní. Najväčší pokles je zaznamenaný po 24 hod, kedy n_2 klesne na najnižšiu hodnotu až 0,30. Po 72 hod však dochádza k jeho zvýšeniu, čo naznačuje nárast stability vrstvy.

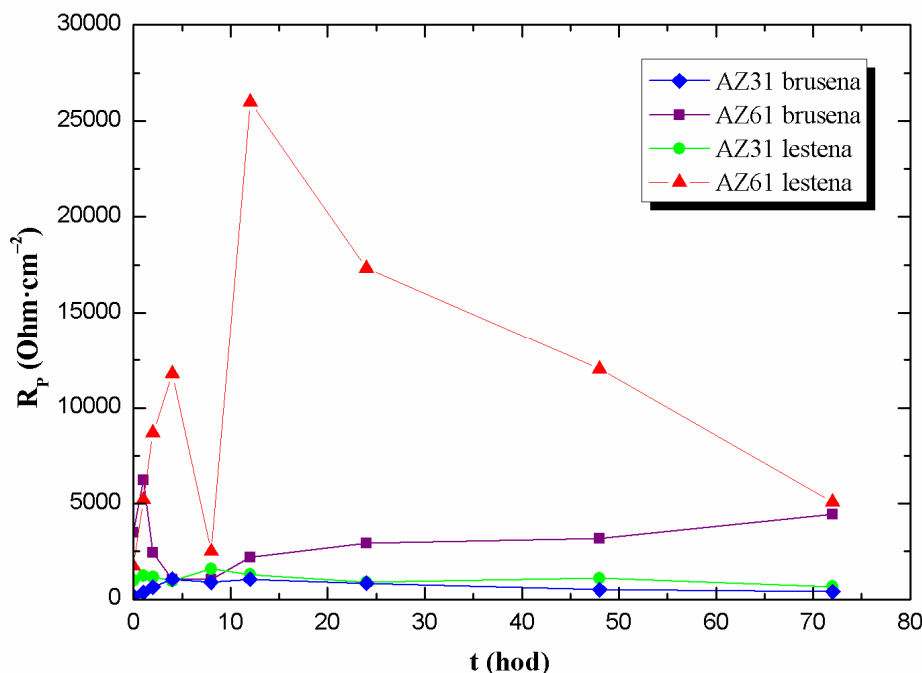
Odlíšne správanie bolo pozorované pri brúsenej vzorke AZ61. Na začiatku procesu (5 min) sú prejavy vzniku koróznej vrstvy rovnaké ako v predchádzajúcom experimente, avšak R_p brúsenej vzorky bol približne dvojnásobný. Po 1 hod došlo k nárastu koróznej vrstvy do takej miery, že bola zaznamenaná najvyššia hodnota polarizačného odporu R_p ($6\,244\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$; 1,8-násobok počiatočnej hodnoty). Táto vrstva však už bola porézna, čo je naznačené zmenou ekvivalentného obvodu. Potom dochádza k porušovaniu koróznej vrstvy, (medzi 1-2 hod) pokles hodnoty R_p ($2\,447\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$). Korózna vrstva je po 2 hod výrazne nehomogénna ($n_2 = 0,54$). Po 4 hod bola nameraná minimálna hodnota R_p , kedy zároveň došlo k zjednodušeniu korózneho správania (zmena ekvivalentného obvodu). Potom nasledoval plynulý rast vrstvy so zodpovedajúcim nárastom hodnoty polarizačného odporu R_p až do konca experimentu.

Pre vyhodnotenie R_p bol u leštenej vzorky AZ31 použitý jednoduchý ekvivalentný obvod (pozri kap. 7.8.4). V čase do 4 hod sú zaznamenané len malé zmeny v R_p , počiatočný nárast (do 1 hod) je nasledovaný veľmi miernym poklesom. Po 8 hod dosiahne hodnota R_p absolútneho maxima ($1\,590\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$). Nasledujú procesy rastu a porušovania koróznej vrstvy. Na konci experimentu dochádza k najvýznamnejšej degradácii a poklesu homogenity vrstvy ($n_1 = 0,90$), polarizačný odpor klesá na absolútne najnižšiu hodnotu ($667\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$).

Výsledky získané meraním vzorky AZ31 s brúseným povrchom boli opäť vyhodnocované aplikáciou jednoduchého ekvivalentného obvodu. Z počiatku (až po 4 hod) rastie hodnota R_p . V období 4-8 hod nastáva mierne porušenie ochrannnej funkcie koróznej vrstvy, pokles R_p , ktorý po 8 hod opäť rastie a po 12 hod má prakticky hodnotu ako po 4 hod. Táto hodnota je zároveň absolútnym maximom v časovej rade a predstavuje 6-násobok počiatočnej hodnoty R_p . Zvyšné obdobie je charakteristické pozvoľným poklesom R_p takmer k počiatočným

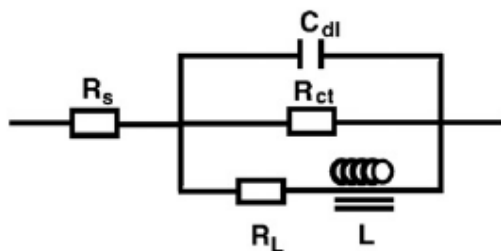
hodnotám. Stabilita a homogenita vrstvy sa zdá v každom čase vysoká (n_i), ochranný účinok je ale malý.

Súhrnné porovnanie skúmaných vzoriek podľa hodnoty R_p v čase je na Obr. 45. Vyššie ochranné účinky majú väčšinu času korózne vrstvy na povrchu AZ61 oproti AZ31. Vplyv lešteného povrchu je významný a to hlavne v prípade AZ61, kde sú dosahované až neočakávané vysoké hodnoty R_p .



Obr. 45: Porovnanie vývoja R_p v čase všetkých skúmaných vzoriek

V niektorých prípadoch výsledkov z brúsenej vzorky AZ61, brúsenej vzorky AZ31 a leštenej vzorky AZ31 môže byť opodstatnené uvažovať ekvivalentný obvod so zapojením prvku L (induktancia). Takýto obvod by mohol popisovať metastabilné kationy Mg^+ v roztoku, často je obvod interpretovaný relaxáciou adsorbovaných iónov Mg^+ $MgOH^+$, prípadne rozpúšťaním korózne vrstvy, je ťažké nájsť jednotné vysvetlenie a indukčné obvody sú vysvetľované v prácach [70, 71, 72] alebo sú považované za dôkaz bodovej korózie [73, 74]. Príklad schémy takéhoto obvodu použitého pre pitting zliatiny AZ31 je uvedený na Obr. 46 [56].



Obr. 46: Zaradenie indukcie v ekvivaetnom obvode [56]

Vo vzťahu ku koróznemu prostrediu bola vykonaná prvková analýza korózných produktov metódou EDS. Výsledky sú uvedené v prílohe SEM/EDS. Obsah prvkov v korózných

produktov je v súlade so zložením roztoku (Tab. 7) a možnými chemickými reakciami (kap. 5). Prítomný kyslík O, súvisí prevažne s oxidovými a hydroxidovými koróznymi produktami, P je súčasťou fosforečnanov a hydrogénfosforečnanov rôznej rozpustnosti vznikajúcich v dôsledku rastu pH roztoku [54], chloridy sú typickými koróznymi produktami najagrasívnejšej komponenty prostredia. Z látok z pôvodného roztoku sa tu vyskytujú Na a K. Prvky z vlastného materiálu, ktoré ale môžu byť súčasťou korózných produktov sú Mg, Al a Zn.

8.2 Porovnanie metód

Diskutované výsledky z metód LP a EIS sú v niekoľkých tvrdeniach protichodné. Ide hlavne o určenie korózne odolnosti zliatin AZ31 a AZ61. Z LP vychádza lepšie korózna odolnosť AZ31 pred AZ61 (zohľadnené parametre E_{kor} , i_{kor} a v_{kor}). EIS poskytuje opačné informácie. Mierou korózne odolnosti je hodnota R_p , ktorá môže byť podľa rovnice (4.2) prepočítaná na koróznú prúdovú hustotu i_{kor} . Do úvahy sa berie hodnota koeficientu B z rovnice (4.2), ktorá je podľa literatúry pre AZ31 rovná 65 mV a AZ61 120 mV [65]. Vo všetkých nameraných prípadoch tak z rovnice (4.2) vyjde nižšia korózna prúdová hustota i_{kor} pre zliatinu AZ61. Na vysvetlenie je potrebné zohľadniť povahu týchto metód. Výsledky LP majú charakter termodynamických (E_{kor}) veličín s predpokladanou uniformnou (rovnomernou) koróziou na celom povrchu, kinetickým parametrom je tu korózna prúdová hustota i_{kor} , rovnako sa však predpokladá jej konštantná hodnota na celom povrchu. Nezahŕňajú sa tak dôležité skutočnosti súvisiace s kinetikou rastu, porušovania a stability vrstvy korózných produktov poskytované metódou EIS. Ďalšími dôvodmi sú krátke expozičné časy pri experimentoch LP. Samotné merania sa uskutočňujú za podmienok akcelerovanej korózie (polarizácia vzorky) takže táto metóda pôsobí na vzorky deštruktívne.

V literatúre sa hodnotí korózna odolnosť zliatiny AZ61 v m-SBF (modified SBF, SBF+) roztoku ako vyššia v porovnaní so zliatinou AZ31 [63]. Veľký vplyv na korózne vlastnosti má okrem diskutovaného fázového a chemického zloženia, tiež spracovateľská technológia a tepelná úprava. Predkladané výsledky z EIS ukazujú horšiu koróznou odolnosť AZ31 oproti AZ61, pri porovnaní povrchových úprav (brúsená AZ31 vs. brúsená AZ61 a leštená AZ31 vs. leštená AZ61).

Komplementárnym výsledkom EIS a LP by mohla byť práve identifikácia bodovej korózie. Tá bola jednoznačne preukázaná z výsledkov LP a vizuálnym pozorovaním, ale mohla by byť do značnej miery zodpovedná za vznik indukčných obvodov v Nyquistových diagramoch (komentované v kap. 8.1).

9 ZÁVERY

Na základe analýzy výsledkov elektrochemických metód LP a EIS bol hodnotený vplyv rôznych faktorov na korózne správanie – chemické a fázové zloženie zliatin AZ31 a AZ61, povrchová úprava (brúsené a leštené povrchy) a chemické zloženie SBF roztokov. Priebeh koróznych procesov bol pozorovaný v čase, pričom boli sledované degradačné procesy horčíkovej zliatiny a porušovanie ochrannej vrstvy.

- Zliatina AZ31 je podľa metódy LP, v roztoku SBF a so zohľadnením predpokladov rovnomernej korózie a času experimentu, korózne odolnejšia ako zliatina AZ61. V SBF+ roztoku je korózna odolnosť oboch zliatin, v rámci štatistickej odchýlky porovnateľné. Podľa metódy EIS je zliatina AZ61 v roztoku SBF naopak korózne odolnejšia a to s prihliadnutím na povahu vznikajúcej ochrannej koróznej vrstvy a jej správania sa v čase.
- Vplyv povrchovej úpravy je významný. Všeobecne dochádza po leštení k zlepšeniu koróznej odolnosti, je však diskutabilná reprodukovateľnosť výsledkov po tejto povrchovej úprave. V experimente s lešteným povrchom zliatiny AZ61 sú dosahované neočakávané vysoké hodnoty polarizačného odporu v dobe 12 hod ($R_p = 25\,987\ \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$).
- Roztok SBF je korózne agresívnejším médiom ako SBF+. Metóda LP však odhalila skorší nábeh nebezpečnejšieho mechanizmu korózie (pittingu) v roztoku SBF+. Pitting bol jednoznačne preukázaný metódou LP a s určitou pravdepodobnosťou aj metódou EIS.
- U brúsenej vzorky zliatiny AZ61 je na počiatku (po 1 hod expozície) pozorovaný rýchly rast R_p , nasledovaný jeho výrazným poklesom (1-8 hod) a po 8 hod dochádza k jeho postupnému rastu, až do konca experimentu. Pri leštenej zliatine AZ61 je vývoj R_p veľmi dynamický a striedajú sa štádiá rastu a porušovania vrstvy.
- V prípade brúsenej zliatiny AZ31 je najväčší nárast R_p sledovaný v období do 4 hod. V období 4-12 hod je stav pomerne ustálený a potom až do konca experimentu nasleduje pomalý pokles. Pri AZ31 s lešteným povrchom je počiatkový rast do asi 2 hod nasledovaný miernym poklesom pozorovaným pri 4 hod. Do 8 hod hodnota R_p rastie až na maximum. V priebehu celého experimentu dochádza striedavo k rastu a porušovaniu vrstvy, čo naznačuje kolísanie hodnôt R_p .

LITERATÚRA

- [1] B. Heublein, "Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology", *Heart*, vol. 89, no. 6, pp. 651-656.
- [2] P. Zartner, R. Cesnjevar, H. Singer and M. Weyand, "First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby", *Catheterization and Cardiovascular Interventions*, vol. 66, no. 4, pp. 590-594, 2005.
- [3] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. Wirth and H. Windhagen, "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response", *Biomaterials*, vol. 26, no. 17, pp. 3557-3563, 2005.
- [4] M. Staiger, A. Pietak, J. Huadmai and G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review", *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728-1734, 2006.
- [5] S. Koleini, M. Idris and H. Jafari, "Influence of hot rolling parameters on microstructure and biodegradability of Mg–1Ca alloy in simulated body fluid", *Materials*, vol. 33, pp. 20-25, 2012.
- [6] F. Witte, F. Feyerabend, P. Maier, J. Fischer, M. Störmer, C. Blawert, W. Dietzel and N. Hort, "Biodegradable magnesium–hydroxyapatite *metal* matrix composites", *Biomaterials*, vol. 28, no. 13, pp. 2163-2174, 2007.
- [7] A. Purnama, H. Hermawan, J. Couet and D. Mantovani, "Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: State-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation", *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 5, pp. 1800-1807, 2010.
- [8] J. Tang, J. Wang, X. Xie, P. Zhang, Y. Lai, Y. Li and L. Qin, "Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed *for* orthopaedic applications", *Journal of Orthopaedic Translation*, vol. 1, no. 1, pp. 41-48, 2013.
- [9] C. Di Mario, H. Griffiths, O. Goktekin, N. Peeters, J. Verbist, M. Bosiers, K. Deloose, B. Heublein, R. Rohde, V. Kasese, C. Ilsley and R. Erbel, "*Drug-Eluting* Bioabsorbable Magnesium Stent", *Journal of Interventional Cardiology*, vol. 17, no. 6, pp. 391-395, 2004.
- [10] R. Erbel, C. Di Mario, J. Bartunek, J. Bonnier, B. de Bruyne, F. Eberli, P. Erne, M. Haude, B. Heublein, M. Horrigan, C. Ilsley, D. Böse, J. Koolen, T. Lüscher, N. Weissman and R. Waksman, "Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial", *The Lancet*, vol. 369, no. 9576, pp. 1869-1875, 2007.
- [11] B. Mordike and T. Ebert, "Magnesium: Properties — applications — potential", *Materials Science and Engineering*, no. 302, 2001.
- [12] E. Aghion, B. Bronfin and D. Eliezer, "The role of the magnesium *industry in protecting* the environment: The Criminal Justice System's Role in Protecting the Environment Environmental crime", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 117, no. 3, pp. 1-18, 2001.
- [13] Y. Pan, S. He, D. Wang, D. Huang, T. Zheng, S. Wang, P. Dong and C. Chen, "In vitro degradation and electrochemical corrosion evaluations of microarc oxidized pure Mg, Mg–Ca and Mg–Ca–Zn alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 47, pp. 85-96, 2015.
- [14] B. Homayun and A. Afshar, "Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and

- cytotoxicity of Mg–Zn–Al–Ca alloys as biodegradable materials", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 607, pp. 1-10, 2014.
- [15] P. Shi, B. Niu, S. E. Chen and Q. Li, "Preparation and characterization of PLA coating and PLA/MAO composite coatings on AZ31 magnesium alloy for improvement of corrosion resistance", *Surface and Coatings Technology*, vol. 262, pp. 26-32, 2015.
- [16] H. Tang, D. Yu, Y. Luo and F. Wang, "Preparation and characterization of HA microflowers coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation and a solution treatment", *Applied Surface Science*, vol. 264, pp. 816-822, 2013.
- [17] T. da Conceição, N. Scharnagl, W. Dietzel and K. Kainer, "Controlled degradation of a magnesium alloy in simulated body fluid using hydrofluoric acid treatment followed by polyacrylonitrile coating", *Corrosion Science*, vol. 62, pp. 83-89, 2012.
- [18] J. Drápala, *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems*, 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004, p. 172 s.
- [19] J. Gažo, *Všeobecná a anorganická chémie*, 3. vyd. Bratislava: Alfa, 1981, p. 804 s.
- [20] J. Roučka, *Metalurgie neželezných slitin*, 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, p. 148 s.
- [21] N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemie prvků*, 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, pp. s.794-1635.
- [22] "Současné trendy ve zpracování hořčíkových slitin", *MM Průmyslové Spektrum*, no. 10, 2005.
- [23] ASM Specialty handbook, 1st print. Materials Park: *ASM International*, 1999, p. ix, 314 s.
- [24] H. Okamoto, Desk handbook: phase diagrams for binary alloys, 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, c2010, p. xlv, 855 p.
- [25] L. Stanček, *Technológia 1: Zlievanie*. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2006.
- [26] . Klimčáková, "Nekonvenční metody svařování tvářených slitin hořčíku", Diplomová práce, Brno, 2011.
- [27] D. Kopeliovich, "Aluminum extrusion". [Online]. Available: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=aluminum_extrusion. [Accessed: 20-04-2015].
- [28] F. Czerwinski, Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties. 2011.
- [29] D. Kopeliovich, "Direct Chill casting", *SubsTech*. [Online]. Available: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=direct_chill_dc_casting. [Accessed: 20-04-2015].
- [30] "An introduction to Iron and Steel Processing".
- [31] F. Liu, Z. Zhang and L. Liu, "Microstructure evolution of Al/Mg butt joints welded by gas tungsten arc with Zn filler metal", *Materials Characterization*, vol. 69, pp. 84-89, 2012.
- [32] D. Vojtěch, *Kovové materiály*, 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, p. 185 s.
- [33] J. Drábíková, "Fluoridové povlaky hořčíku připravované v taveninách", diplomová práce, 2014.
- [34] C. Brooks, Heat treatment, structure, and properties of nonferrous alloys. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, c1982, p. x, 420 p.
- [35] R. Wu and M. Zhang, "Microstructure, mechanical properties and aging behavior of Mg–5Li–

- 3Al–2Zn–xAg", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 520, no. 1-2, pp. 36-39, 2009.
- [36] M. Chovancová, P. Fellner, E. Špírk, I. Hudec, M. Zemanová and J. Híveš, *Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov*, 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2010.
- [37] *Koroze kovů a zliatin: Základní pojmy a definice*. 2002.
- [38] B. NĚMCOVÁ and B. PACAL, "*Korozní zkoušení kovových materiálů*", 2010. [Online]. Available: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/oporakoroze4/Index.html>. [Accessed: 08-03-2015].
- [39] R. Bartoníček, *Koroze a protikorozní ochrana kovů*, 1. vyd. Praha: ČSAV, 1966, p. 719 s.
- [40] M. Černý, *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984, p. 264 s.
- [41] "Hodnotenie korózneho poškodenia", *Katedra materiálového inžinierstva*. [Online]. Available: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/12/Prezent%C3%A1cia-koróziua-podklad.pdf>. [Accessed: 10-03-2015].
- [42] P. Atkins and J. De Paula, *Fyzikální chemie*, Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, p. xxvi, 915 s.
- [43] F. Hrubý, *Povrchová úprava: Pro III. ročník středních průmyslových škol hutnických oborů 032-02/2*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1962.
- [44] "Elektrochemická koroze kovů", *Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství*. [Online]. Available: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/t_elchem.htm#obr1. [Accessed: 13-03-2015].
- [45] B. Hadzima, "*Korózia zliatin Mg-Al-Zn*", *dizertačná práca*, Žilina, 2003.
- [46] B. Hadzima, "*Elektrochemická korózia kovov a ich zliatin*". [Online]. Available: http://ateam.zcu.cz/download/Elektrochemicka_koroze_kovu_a_jejich_slitin.pdf. [Accessed: 27-02-2015].
- [47] "Elektrochemické metody stanovení korozní rychlosti". [Online]. Available: http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008733/elektro_metody.pdf. [Accessed: 24-02-2015].
- [48] B. Němcová and B. Pacal, *Elektrochemické metody stanovení korozní rychlosti*. Brno, 2010.
- [49] *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, c2005, p. xvii, 595 s.
- [50] A. Pardo, S. Feliu, M. Merino, R. Arrabal and E. Matykina, "Electrochemical Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium/Aluminium Alloys", *International Journal of Corrosion*, vol. 2010, pp. 1-8, 2010.
- [51] V. Vermeeren and L. Michiels, "Evolution Towards the Implementation of Point-Of-Care Biosensors".
- [52] "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy", Gamry Instruments. [Online]. Available: <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. [Accessed: 25-02-2015].
- [53] C. Hong, J. Tu, D. Liu, R. Li and C. Gu, "The electrochemical and mechanical properties of Ti incorporated amorphous carbon films in Hanks' solution", *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 16, pp. 4859-4866, 2010.
- [54] G. Song, "*Corrosion and Protection of Magnesium Alloys*", in Chemistry industry press, 2004,

p. 51.

- [55] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang and P. Chu, "Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment", *Acta Biomaterialia*, vol. 4, no. 6, pp. 2008-2015, 2008.
- [56] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang and E. Han, "Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 29, no. 3, pp. 1039-1045, 2009.
- [57] L. Bukovinová and B. Hadzima, "Electrochemical characteristics of magnesium alloy AZ31 in Hank's solution", *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 47, no. 5, pp. 352-357, 2012.
- [58] R. Xin, Y. Luo, A. Zuo, J. Gao and Q. Liu, "Texture effect on corrosion behavior of AZ31 Mg alloy in simulated physiological environment", *Materials Letters*, vol. 72, pp. 1-4, 2012.
- [59] W. Mueller, M. Lucia Nascimento and M. Lorenzo de Mele, "Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications", *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 5, pp. 1749-1755, 2010.
- [60] L. Wang, T. Shinohara and B. Zhang, "Electrochemical behaviour of AZ61 magnesium alloy in dilute NaCl solutions", *Materials*, vol. 33, pp. 345-349, 2012.
- [61] M. Kannan, E. Koc and M. Unal, "Biodegradability of β -Mg₁₇Al₁₂ phase in simulated body fluid", *Materials Letters*, vol. 82, pp. 54-56, 2012.
- [62] A. Ghoneim, A. Fekry and M. Ameer, "Electrochemical behavior of magnesium alloys as biodegradable materials in Hank's solution", *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 6028-6035, 2010.
- [63] Z. Wen, C. Wu, C. Dai and F. Yang, "Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, no. 1, pp. 392-399, 2009.
- [64] S. Feliu, A. Samaniego, V. Barranco, A. El-Hadad, I. Llorente, C. Serra and J. Galván, "A study on the relationships between corrosion properties and chemistry of thermally oxidised surface films formed on polished commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61", *Applied Surface Science*, vol. 295, pp. 219-230, 2014.
- [65] S. Feliu, A. Samaniego, V. Barranco, A. El-Hadad, I. Llorente and P. Adeva, "The effect of low temperature heat treatment on surface chemistry and corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6MNaCl solution", *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 461-472, 2014.
- [66] P. Cao, D. StJohn and M. Qian, "The Effect of Manganese on the Grain Size of Commercial AZ31 Alloy", *Materials Science Forum*, vol. 488-489, pp. 139-142, 2005.
- [67] K. Braszczyska-malik, "Precipitates of Gamma-Mg₁₇Al₁₂ Phase in Mg-Al Alloys", *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*, 01 2011.
- [68] B. Zaid, N. Maddache, D. Saidi, N. Souami, N. Bacha and A. Si Ahmed, "Electrochemical evaluation of sodium metabisulfite as environmentally friendly inhibitor for corrosion of aluminum alloy 6061 in a chloride solution", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 629, pp. 188-196, 2015.
- [69] B. Hadzima, M. Mhaede and F. Pastorek, "Electrochemical characteristics of calcium-phosphatized AZ31 magnesium alloy in 0.9 % NaCl solution", *Journal of Materials Science*:

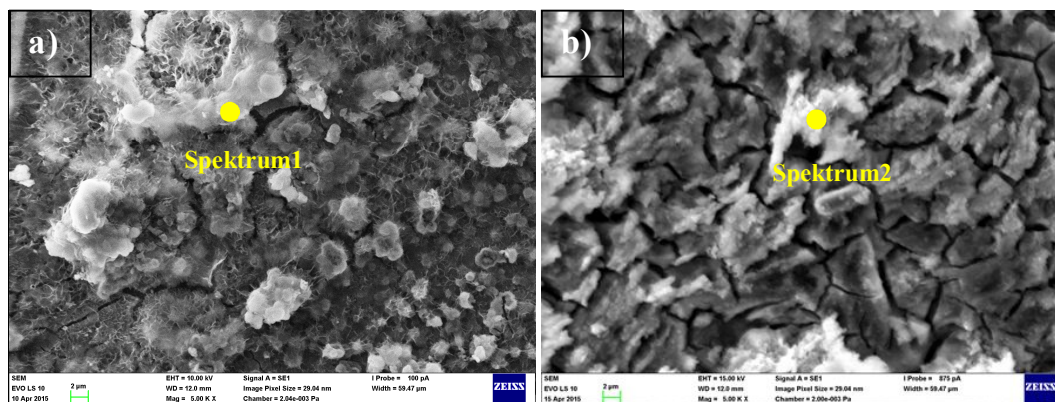
Materials in Medicine, vol. 25, no. 5, pp. 1227-1237, 2014.

- [70] R. Pinto, M. Ferreira, M. Carmezim and M. Montemor, "The corrosion behaviour of rare-earth containing magnesium alloys in borate buffer solution", *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 3, pp. 1535-1545, 2011.
- [71] V. Lvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Hoboken: John Wiley, c2012, p. xiii, 353 s.
- [72] F. Mansfeld and J. Fernandes, "Impedance spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride", *Corrosion Science*, vol. 34, no. 12, pp. 2105-2108, 1993.
- [73] S. Jin, S. Amira and E. Ghali, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of the Corrosion Behavior of Die Cast and Thixocast AXJ530 Magnesium Alloy in Chloride Solution", *Advanced Engineering Materials*, vol. 9, no. 1-2, pp. 75-83, 2007.
- [74] J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong and W. Ke, "AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1M sodium sulfate solution", *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3299-3309, 2007.

ZOZNAM SYMBOLOV

| | |
|---------------|---|
| ASTM | americká spoločnosť pre testovanie materiálov |
| CE | protielektroda |
| CPE | neideálny kapacitný prvok |
| DCC | metóda semikontinuálneho liatia, direct chill casting |
| ECAP | uhlové kanálové pretlačovanie |
| EDS | energiovo disperzná spektroskopia |
| EIS | elektrochemická impedančná spektroskopia |
| EN | európska norma |
| ENM | metóda elektrochemického šumu |
| HCP | hexagonálne usporiadanie atómov v základnej bunke |
| ISO | medzinárodná organizácia pre normy |
| LP | lineárna polarizácia |
| <i>m</i> -SBF | modifikovaný roztok telových tekutín |
| OCP | potenciál nezaťažného obvodu |
| RE | referenčná elektroda |
| SBF | roztok simulovaných telových tekutín |
| SC | metóda odlievania, squeeze casting |
| SCE | nasýtená kalomelová elektroda |
| SEM | rastrovací elektrónový mikroskop |
| SHE | štandardná vodíková elektroda |
| WE | pracovná elektroda |
| XPS | röntgenová fotoelektrónová spektroskopia |

PRÍLOHA A: KORÓZNE PRODUKTY V SBF ROZTOKOCH



Obr. 47: Korózne produkty po expozícii v roztoku SBF: a) AZ31 b) AZ61, zväčšenie 5000x

Spektrum 1

| Prvok | Hm. % | At. % |
|-------------|---------------|---------------|
| C | 4,23 | 6,69 |
| O | 51,50 | 61,20 |
| Na | 3,43 | 2,84 |
| Mg | 26,53 | 20,75 |
| Al | 0,15 | 0,11 |
| P | 10,76 | 6,61 |
| Cl | 3,04 | 1,63 |
| K | 0,37 | 0,18 |
| Suma | 100,00 | 100,00 |

Spektrum 2

| Prvok | Hm. % | At. % |
|-------------|---------------|---------------|
| C | 3,37 | 5,62 |
| O | 40,00 | 50,00 |
| Na | 1,73 | 1,50 |
| Mg | 42,56 | 35,01 |
| Al | 1,47 | 1,09 |
| P | 9,05 | 5,84 |
| Cl | 1,29 | 0,73 |
| K | 0,23 | 0,12 |
| Zn | 0,31 | 0,09 |
| Suma | 100,00 | 100,00 |